

# Erklärung des Verhaltens des Wasserdampfes aus der Wirksamkeit der van der Waalschen Kräfte und der Bildung von Doppel- und Mehrfachmolekülen

Elgeti, Klaus

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 15, 1963,  
S.18-79



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

# Erklärung des Verhaltens des Wasserdampfes aus der Wirksamkeit der van der Waalschen Kräfte und der Bildung von Doppel- und Mehrfachmolekülen

Von Klaus Elgeti

Vorgelegt von Herrn H. Hausen

(Eingegangen am 10. 3. 1964)

**Übersicht:** Das besondere thermodynamische Verhalten des Wasserdampfes wird mit Hilfe der Assoziationstheorie quantitativ erklärt. Dabei wird angenommen, daß zwischen den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen neben den in normalen Gasen vorhandenen Kräften zusätzliche Kräfte kurzer Reichweite wirken, die zur Bildung von verschieden großen Molekülkomplexen führen. Der Anteil der normalen Kräfte und der Assoziationskräfte an der Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Verhalten wird mit Hilfe gewisser Annahmen abgeschätzt. Die Anzahlen der nach diesen Annahmen in einem Volumen vorhandenen verschieden großen Molekülkomplexe werden für einen großen Zustandsbereich als Funktion des spezifischen Volumens und der Temperatur berechnet. Betrachtungen über die Struktur der Komplexe zeigen, daß man sie sich als von molekülartiger Struktur mit schwacher Bindung vorstellen kann, wobei sich die Bindungsenergie angeben läßt. Die Theorie führt zu einer thermischen Zustandsgleichung, die das Verhalten des Wasserdampfes in einem großen Bereich und bis in die Nähe des kritischen Punktes gut wiedergibt.

*Summary: The special thermodynamic behaviour of water vapour is quantitatively explained by the theory of association. It is assumed that there are additional forces of short range beside those, which exist in normal gases. These additional forces cause the formation of molecular complexes of various size.*

*The influence of the normal forces and the forces of association on the deviation of steam from the ideal behaviour is estimated by certain assumptions. The quantities of the various molecular complexes existing according to these assumptions in a volume unity are calculated for a large range of state as a function of specific volume and temperature.*

*Considerations about the structure of the complexes show, that they can be thought to be of molecule-like structure with weak bonds. Under these conditions the binding energy can be determined. The theory leads to an equation of state, which represents well the behaviour of steam within a wide range and almost up to the critical point.*

## I. Einleitung

Schon frühzeitig hat man dem Studium des Verhaltens des Wasserdampfes und seines flüssigen und festen Aggregatzustandes besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar zunächst, weil alle drei Zustandsformen, Eis, Wasser und Wasserdampf, bei normalen Drücken und Temperaturen zu finden sind, vor allem aber wegen der großen technischen Bedeutung, die der Wasserdampf

durch die Erfindung der Dampfmaschine und der Dampfturbine gewann. Die technische Entwicklung dieser Maschinen führte dazu, daß der Zusammenhang zwischen den thermischen und kalorischen Zustandsgrößen des Wasserdampfes experimentell für große Zustandsbereiche sehr genau untersucht wurde. Auch die Abhängigkeit der Zähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit des Wasserdampfes von Druck und Temperatur wurde in neuerer Zeit genauer gemessen.

Die Messungen zeigten bei allen drei Aggregatzuständen Verhaltensweisen, die sich von denen vieler anderer Stoffe unterscheiden. Dazu gehört die „Anomalie“ des Wassers, d. h. die Tatsache, daß das spezifische Volumen des Wassers bei 4 °C ein Minimum hat, oder die Erscheinung, daß  $\text{H}_2\text{O}$  im festen Zustand, also als Eis, leichter ist als im flüssigen. Besonders interessant ist das Verhalten der gasförmigen Phase, des Wasserdampfes, das von dem vieler anderer Gase erheblich abweicht. Hierfür läßt sich eine Reihe von Beispielen anführen. Besonders auffallend sind die im Vergleich zu anderen Gasen hohen Werte der kritischen Temperatur (647,3 °K) und des kritischen Druckes (225 ata). Die Daten sind für einige Gase, deren Molekulargewicht die gleiche Größenordnung wie das des Wasserdampfes hat, in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Gas	Molekulargewicht (kg/k mol)	krit. Temperatur (°C)	krit. Temperatur (°K)	krit. Druck (ata)	krit. Volumen (m <sup>3</sup> /kg)
H <sub>2</sub> O	18,016	374,1	647,3	225,4	0,00318
Ne	20,183	−228,1	44,5	27,8	0,00206
CO	28,01	−140,2	133,0	35,6	0,00332
N <sub>2</sub>	28,016	−147,1	126,1	34,6	0,00321
O <sub>2</sub>	32,000	−118,8	154,4	51,4	0,00232
Ar	39,944	−122,4	150,8	49,6	0,00188

Die starke Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme des Wasserdampfes ist hauptsächlich durch die ungewöhnliche Lage des kritischen Punktes zu erklären. Überraschend ist jedoch das Verhalten der dynamischen Zähigkeit. Sie nimmt bei Temperaturen unter 540 °K mit zunehmendem Druck ab [18].

Besonders bedeutsam für die Erklärung aller dieser Erscheinungen ist die Feststellung, daß der Wasserdampf Zustandsgleichungen, die auf dem Korrespondenzprinzip aufgebaut sind und für sehr viele Gase gut gelten, nicht befolgt. Dieses Verhalten veranschaulicht Abb. 1. Darin ist für Wasserdampf, Stickstoff, Argon und Sauerstoff jeweils bei der kritischen Temperatur die Größe  $p v / R T$  als Funktion des Verhältnisses des spezifischen Volumens zum kritischen spezifischen Volumen aufgetragen. Während sich die Werte für Stickstoff, Argon und Sauerstoff gut durch eine gemeinsame Kurve darstellen lassen, liegen die Zahlen für Wasserdampf bedeutend niedriger.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch das Emissionsvermögen für elektromagnetische Strahlung beim Wasserdampf sich ungewöhnlich verhält, und zwar insofern, als es nicht dem Beerschen Gesetz folgt. Dieses Gesetz sagt aus,

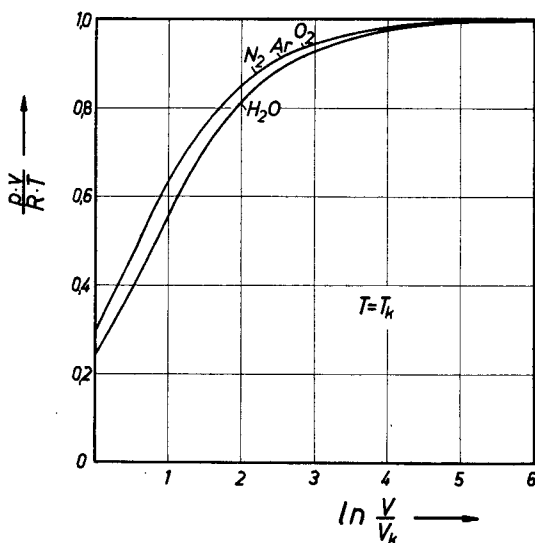


Abb. 1. Vergleich der kritischen Isothermen von  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $Ar$  und  $O_2$

daß das Emissionsvermögen einer homogenen Gasschicht außer von der Temperatur nur von der Anzahl der in der Schicht vorhandenen Moleküle abhängt.

Die Ursache dieser Erscheinungen läßt sich an zwei der erwähnten Beispiele besonders leicht erkennen. Man kann zeigen, daß die Moleküle aller Gase, die dem Korrespondenzprinzip streng folgen, einen untereinander ähnlichen Potentialverlauf ihrer gegenseitigen Anziehungskräfte haben. Die kritische Temperatur liegt um so höher, je stärker die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte sind. Der große Wert der kritischen Temperatur des Wasserdampfes führt demnach zu dem Schluß, daß zwischen den Molekülen des Wasserdampfes besonders große Kräfte wirken. Aus der weiteren Tatsache, daß der Wasserdampf dem Korrespondenzprinzip besonders schlecht gehorcht, muß man schließen, daß der Potentialverlauf des  $H_2O$ -Moleküls dem anderer Gase unähnlich ist. Aus beidem folgert man, daß zwischen den Molekülen des Wasserdampfes nicht nur die normalen, auf induktiven Wirkungen beruhenden v. d. Waalsschen Kräfte vorhanden sind, sondern daß darüber hinaus starke zusätzliche Kräfte wirken. Diese Schlußfolgerung ist nicht überraschend; denn es ist schon seit langem bekannt, daß das  $H_2O$ -Molekül infolge seines gewinkelten Aufbaus elektrisch polar ist. Die Polarität ist sicherlich einer der Gründe für das ungewöhnlich ausgebildete Potentialfeld des  $H_2O$ -Moleküls. Daneben vermutet man aber noch andere Ursachen. A. Eucken [2 bis 5] nimmt eine sog. Wasserstoffbrückenbindung an. Das ist eine Bindung, die auch bei anderen Molekülen beobachtet wird und bei der sich das O-Atom eines Moleküls an die OH-Gruppe eines anderen anschließt. Diese Bindung ähnelt einer chemischen Valenzbindung, hat jedoch niedrigere Bindungskräfte.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Verhalten des Wasserdampfes und des Wassers auch quantitativ aus der Wirksamkeit dieser verschiedenen Kräfte zu erklären. Während eine exakte Berechnung nach der statistischen Theorie bis

heute nicht möglich ist, wurde des öfteren versucht, Berechnungen nach der Assoziationstheorie durchzuführen. Diese Theorie nimmt an, daß sich die Moleküle des Wasserdampfes und des Wassers unter dem Einfluß der zwischen ihnen wirkenden Kräfte zu mehr oder weniger großen Gruppen, sog. Molekülkomplexen, zusammenschließen. Die Vorstellungen, welche die einzelnen Autoren mit diesen Komplexen verbinden, reichen von der Vermutung sog. Übermoleküle, d. h. von Komplexen mit eindeutiger und fester Struktur, bis zur Annahme, daß die Molekülkomplexe reine Rechengrößen sind und in Wirklichkeit nicht existieren. Wir wollen unter dem Begriff Molekülkomplex zunächst nichts weiter verstehen, als eine Gruppe von Molekülen, die sich infolge ihrer Kraftwirkungen innerhalb des Gases zu einem Haufen zusammengeschlossen haben und sich als eine Einheit bewegen. Wir werden sie auch oft als Molekülhaufen bezeichnen. Bei Kohlendioxyd ist in der Nähe des kritischen Punktes eine solche Schwarmbildung von Molekülen von *H. Meißner* [14] direkt beobachtet worden.

Mit der Erklärung des Verhaltens des Wassers durch Assoziation der Wassermoleküle hat sich besonders *A. Eucken* [2 bis 5] befaßt. *Eucken* berücksichtigt Molekülkomplexe aus bis zu acht Einzelmolekülen und kommt mit einigen Annahmen zu einer befriedigenden Darstellung des Verhaltens des Wassers. Schon vorher hatte *R. Wild* [24] aus einem gedachten Kreisprozeß die Polymerisationsenergie des Wassers berechnet.

Der Versuch, das Verhalten der gasförmigen Phase mit Hilfe der Assoziationstheorie zu erklären, ist nicht nur für den Wasserdampf unternommen worden. *F. G. Keyes* [11] zeigte, daß man den Thomson-Joule-Effekt bei Kohlendioxyd durch die Assoziationstheorie erklären kann. *W. Weltner* [23] veröffentlichte in neuerer Zeit eine Berechnung, in der er darstellt, daß die Abweichung der realen Gase vom idealen Verhalten auf Grund der Assoziationstheorie erklärbar ist. *H. W. Wooley* [25] zeigte die Zusammenhänge zwischen dem Potentialfeld eines Moleküls und den in der Assoziationstheorie erscheinenden Gleichgewichtskonstanten durch Berechnung des zweiten und dritten Virialkoeffizienten.

Als erster versuchte wohl *H. Levy* [12] auf Anregung von *Nernst* [15, 16], das Verhalten des Wasserdampfes mit Hilfe der Assoziationstheorie zu erklären. *Levy* behandelte den damals interessierenden Bereich bis 20 ata und berücksichtigte dabei nur die Bildung von Komplexen aus zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen.

In allen bisher erwähnten Arbeiten wird der gesamte Betrag der Abweichung eines realen Gases vom idealen Verhalten mit Hilfe der Assoziationstheorie berechnet. *M. P. Wukalowitsch* [26] hat in einer umfangreichen Arbeit versucht, nur den Einfluß der im Wasserdampf neben den v. d. Waalsschen Kräften vorhandenen Bindungen durch die Assoziationstheorie zu berücksichtigen. *Wukalowitsch* verfolgt allerdings in erster Linie das Ziel, eine möglichst genaue und nicht zu komplizierte Zustandsgleichung für den Wasserdampf zu finden. Er führt daher Vereinfachungen ein, die diesem Zweck dienen, die es jedoch unmöglich machen, aus dieser Zustandsgleichung sinnvolle Angaben über die Anzahl der assoziierten Moleküle zu gewinnen. Die von *Wukalowitsch* erhaltene Zustandsgleichung, in der zunächst unbekannte Konstanten durch Ausgleichsrechnung festgelegt wurden, gibt das Verhalten

des Wasserdampfes in einem gewissen Bereich sehr genau wieder. Auf die Arbeiten von *Wukalowitsch* und *Levy* wird später ausführlicher eingegangen.

*R. Germerdonk* [8] hat in einer bisher unveröffentlichten Arbeit, die am Institut für Thermodynamik und Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Hannover durchgeführt wurde, den Einfluß der Assoziation auf das Verhalten der spezifischen Wärme des Wasserdampfes für große Volumina abgeschätzt.

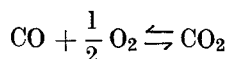
Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, das Verhalten des Wasserdampfes auf Grund der Assoziationstheorie für einen möglichst großen Bereich quantitativ zu erklären. Dabei soll aus Gründen, die im folgenden Kapitel erläutert werden, nur die Wirkung der über die normalen v. d. Waalsschen Kräfte hinausgehenden Bindungskräfte durch Assoziation gedeutet werden. Es soll versucht werden, als Funktion von Druck und Temperatur Angaben über die Anzahl der verschiedenen großen Molekülhaufen zu machen, die sich nach der Assoziationstheorie bilden, und Einblick in die Struktur der Molekülkomplexe zu gewinnen.

## II. Grundlagen und Voraussetzungen

Stoßen zwei Moleküle eines realen Gases, deren Potentialfeld ein Minimum hat, aufeinander, so werden sie sich normalerweise in diesem Potentialminimum nicht festhalten, da sie beim Durchlaufen des Feldes genau soviel Energie gewonnen und in kinetische Energie verwandelt haben, wie zum Verlassen des Feldes notwendig ist. Ist aber ein drittes Molekül am Zusammenstoß beteiligt, so ist es denkbar, daß dieses Molekül den beiden anderen soviel Energie entzieht, daß der verbleibende Rest nicht mehr zur Trennung der beiden ersten Moleküle ausreicht. Sie sind nun gezwungen, sich als eine Einheit zu bewegen bis durch einen neuen Zusammenstoß die fehlende Energie wieder zugeführt wird. Durch ähnliche Zusammenstöße einer größeren Anzahl von Molekülen können auch größere Molekülhaufen entstehen. Da jedes reale Gas aus Molekülen mit Potentialminima besteht, müssen auch in jedem realen Gas solche Molekülanhäufungen auftreten, deren Größe und Häufigkeit von Druck und Temperatur abhängt. Diese Feststellung gilt unabhängig von irgendwelchen Theorien, nach denen man das Verhalten eines Gases berechnet.

Im allgemeinen wird das Potentialfeld eines Moleküls soweit reichen, daß die einzelnen Moleküle und die oben beschriebenen Molekülhaufen aufeinander Kräfte ausüben. Es ist aber auch denkbar, daß die Kräfte von so kurzer Reichweite sind, daß sie nur beim Zusammenstoß der Moleküle und in den Molekülhaufen berücksichtigt zu werden brauchen. Dann muß die Reichweite der Molekularkräfte klein sein im Verhältnis zum mittleren Molekülabstand. Das Verhalten eines solchen Gases kann allein dadurch dargestellt werden, daß man die Größe und Anzahl der Molekülhaufen berechnet. Unter dieser Voraussetzung arbeitet normalerweise die Assoziationstheorie. Wir können danach das reale Gas als ein Gemisch idealer Gase auffassen, dessen einzelne Komponenten die verschiedenen großen Molekülhaufen bilden. Diese Auffassung ist gerechtfertigt, weil die Molekülhaufen sich als selbständige Einheit bewegen. Das Gemisch verhält sich ideal, weil die einzelnen Molekülhaufen keine Kräfte aufeinander ausüben. Dabei ist zu beachten, daß ständig Molekülhaufen neu entstehen und verschwinden, daß also die einzelnen Komponenten miteinander chemisch reagieren.

Ein extremes, aber allgemein bekanntes Beispiel eines solchen Falles stellt die Berechnung einer chemischen Reaktion z. B. nach der Gleichung



dar. Hierbei sind die zu betrachtenden Kräfte von besonders kurzer Reichweite. Auch bei dieser Reaktion existieren alle drei Komponenten gleichzeitig. Ihre Anteile hängen vom Druck und von der Temperatur ab.

Daß die Assoziationstheorie unter den angegebenen Bedingungen geeignet ist, das Verhalten eines realen Gases wiederzugeben, bestätigt eine Berechnung von *R. Fowler* und *E. A. Guggenheim* [6], in der gezeigt wird, daß für große spezifische Volumina die Assoziationstheorie und die exakte statistische Theorie zum gleichen Ergebnis führen. Große spezifische Volumina bedeuten relativ geringe Reichweite der Molekularkräfte.

Wir haben zu Beginn schon festgestellt, daß im Wasserdampf neben den v. d. Waalsschen Kräften noch zusätzliche Anziehungskräfte herrschen. Die v. d. Waalsschen Kräfte lassen sich bei kleinem spezifischen Volumen wegen ihrer dann schon relativ großen Reichweite nicht mehr genau mit Hilfe der Assoziationstheorie berücksichtigen. Nimmt man aber an, daß die zusätzlichen Kräfte eine kurze Reichweite haben, so kann man versuchen, nur die Wirkung dieser Kräfte nach der Assoziationstheorie zu berechnen, indem man nur die Molekülanhäufungen betrachtet, die durch diese Kräfte entstehen. Auf Grund dieser Überlegungen sollen in dieser Arbeit die Wirkungen der v. d. Waalsschen Kräfte und der zusätzlichen Kräfte getrennt werden, wie es schon im vorhergehenden Kapitel angedeutet wurde. Die zusätzlichen Kräfte bezeichnen wir dann kurz als Assoziationskräfte.

Es ist hiernach zu beachten, daß die durch die Assoziationskräfte zusammengelegerten Moleküle auch nach außen hin Kräfte ausüben, nämlich die v. d. Waalsschen Kräfte, deren Wirkungsbereich über den Raum eines Molekülhaufens hinausgeht. Wir dürfen den Wasserdampf dann nicht als Mischung idealer Gase ansehen, sondern müssen ihn als Gemisch realer Gase behandeln. Alle Komponenten des Gemisches können miteinander reagieren. Die Aufgabe ist, das Reaktionsgleichgewicht abhängig von Druck und Temperatur zu bestimmen.

### III. Anwendung der Assoziationstheorie auf den Wasserdampf

#### 1. Aufstellung einer allgemeinen Zustandsgleichung nach der Assoziationstheorie

Eine allgemeine Zustandsgleichung, die für assoziierende Gase gilt, erhält man wie folgt mit Hilfe der soeben genannten Vorstellung, daß ein assoziierendes Gas ein Gemisch vieler verschiedener miteinander reagierender Gase ist. Im Falle des Wasserdampfes enthält dieses Gemisch einzelne  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, zu Zweiergruppen zusammengelagerte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, zu Dreiergruppen assoziierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle usw. Es können sich theoretisch beliebig große Molekülhaufen bilden. Jede Gesamtheit aller gleich großen Molekülhaufen wird als eine Komponente des Gemisches angesehen. Die Komponente, deren

Molekülhaufen aus  $i$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen besteht, wollen wir als die Komponente  $i$ , ihre Molekülkomplexe auch kurz als Molekülhaufen  $i$  bezeichnen. Da wir die v. d. Waalsschen Kräfte wegen ihres relativ großen Wirkungsbereiches nicht durch Assoziationsrechnung erfassen wollen, müssen wir jede Komponente des Wasserdampfes für sich als ein reales Gas ansehen. Ein solches Gas folgt erfahrungsgemäß und nach Erkenntnissen der statistischen Theorie einer Zustandsgleichung der Form

$$p = \frac{N k T}{V} + \frac{N^2 a_2(T)}{V^2} + \frac{N^3 a_3(T)}{V^3} + \dots \quad (1)$$

Darin bedeuten

$V$  das Volumen, in dem

$N$  Moleküle enthalten sind,

$T$  die absolute Temperatur,

$p$  den Druck,

$k$  die Gaskonstante für ein Molekül und

$a_2(T)$ ,  $a_3(T)$  usw. Temperaturfunktionen.

Die Temperaturfunktionen bezeichnet man auch als Virialkoeffizienten. Wenden wir die Zustandsgleichung (1) auf die Komponenten des Wasserdampfes an, so ist zu beachten, daß die Virialkoeffizienten für jede Komponente im allgemeinen einen anderen Wert haben. Für die Komponente  $i$ , deren Molekülhaufen aus  $i$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen bestehen, können wir dann schreiben:

$$p = \frac{N_i k T}{V} + \frac{N_i^2 a_{2i}(T)}{V^2} + \frac{N_i^3 a_{3i}(T)}{V^3} + \dots \quad (2)$$

$N_i$  ist die Anzahl der Molekülhaufen im Volumen  $V$  und  $a_{2i}(T)$ ,  $a_{3i}(T)$  usw. sind die Virialkoeffizienten der Komponente  $i$ .

Die Erfahrung und Ergebnisse der statistischen Theorie zeigen, daß für ein Gemisch von  $m$  Gasen, die der Zustandsgleichung (2) gehorchen, für den Gesamtdruck  $p$  folgende Gleichung gilt:

$$p = \frac{\sum_1^m N_i k T}{V} + \frac{1}{V^2} \sum_1^m \sum_1^m N_i \cdot N_j \cdot a_{2ij}(T) + \frac{1}{V^3} \sum_1^m \sum_1^m \sum_1^m N_i N_j N_k a_{3ijk}(T) + \dots \quad (3)$$

(s. *R. Haase* [9], *J. E. Mayer* [13], *K. Fuchs* [7]).

$a_{2ii}(T)$  ist demnach identisch mit  $a_{2i}(T)$ , dem zweiten Virialkoeffizienten der Komponente  $i$ . Entsprechendes gilt für die höheren Virialkoeffizienten. Gl. (3) enthält eine beträchtliche Anzahl solcher bisher unbekannter Temperaturfunktionen. Da alle Komponenten aus demselben Grundbaustein, dem



H<sub>2</sub>O-Molekül aufgebaut sind, kann man versuchen, diese Anzahl dadurch zu reduzieren, daß man Beziehungen zwischen den einzelnen Funktionen herstellt. Dabei genügt es, wenn man Zusammenhänge erhält, die nur näherungsweise gelten, weil, wie sich später zeigt, die v. d. Waalsschen Kräfte nur einen geringen Anteil an der Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Verhalten haben. Vereinfachungen, die bei der Berücksichtigung dieser Wirkungen gemacht werden, verändern also das Gesamtergebnis nur sehr wenig.

Es soll nun angenommen werden, daß der Beitrag, den die Wechselwirkung zwischen einem H<sub>2</sub>O-Molekül und einem Molekülkomplex zur Abweichung vom idealen Verhalten liefert, unabhängig davon ist, ob dieses H<sub>2</sub>O-Molekül vereinzelt ist oder sich in einem beliebig großen Komplex befindet. Diese Annahme ist plausibel, wenn man vermutet, daß die v. d. Waalsschen Kräfte nicht absättigbar sind, d. h. durch die Einlagerung eines H<sub>2</sub>O-Moleküls in einen Molekülhaufen nicht beeinflußt werden. Daß die v. d. Waalsschen Kräfte tatsächlich näherungsweise diese Eigenschaft besitzen, ist bekannt. Die Annahme führt zu erheblichen Vereinfachungen. Wir betrachten eine Menge Wasserdampf, in der sich z. B. unter anderem  $N_i$  Molekülhaufen  $i$ , die aus  $i$  H<sub>2</sub>O-Molekülen bestehen und  $N_j$  Molekülhaufen  $j$ , die aus  $j$  H<sub>2</sub>O-Molekülen bestehen, befinden. Im zweiten Virialkoeffizienten wird die Wirkung, die diese Molekülhaufen durch ihre v. d. Waalsschen Kräfte aufeinander ausüben, nach Gl. (3) unter Weglassen des Faktors  $1/V^2$  durch den Betrag

$$2 N_i \cdot N_j \cdot a_{2ij} (T)$$

erfaßt. Wir stellen uns nun die eben betrachteten Molekülhaufen wieder in Einzelmoleküle zerfallen vor. Es sind dann aus den Molekülhaufen  $i$   $i \cdot N_i$  Einzelmoleküle und aus den Molekülhaufen  $j$   $j \cdot N_j$  Einzelmoleküle entstanden. Der Beitrag, den die Wechselwirkung dieser  $i \cdot N_i$  Einzelmoleküle mit den  $j \cdot N_j$  Einzelmolekülen zum zweiten Virialkoeffizienten leistet, ist nach Gl. (3)

$$2 (i \cdot N_i) (j \cdot N_j) a_{211} (T).$$

Nach unserer Annahme soll dieser Betrag gleich dem oben hingeschriebenen für die Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülhaufen  $i$  und  $j$  sein.

$$2 N_i \cdot N_j \cdot a_{2ij} (T) = 2 (i \cdot N_i) (j \cdot N_j) a_{211} (T),$$

oder

$$a_{2ij} (T) = i \cdot j \cdot a_{211} (T).$$

Da

$$a_{211} (T) = a_{21} (T)$$

ist, erhält man

$$a_{2ij} (T) = i \cdot j \cdot a_{21} (T). \quad (4)$$

Mit ähnlichen Überlegungen ergibt sich ohne weitere Voraussetzung für den dritten Virialkoeffizienten

$$a_{3ijk} (T) = i \cdot j \cdot k \cdot a_{31} (T) \quad (5)$$

und Entsprechendes für alle höheren Virialkoeffizienten. Setzt man Gl. (4) und (5) in die Zustandsgleichung des Gemisches, Gl. (3), ein, so erhält man:

$$p = \frac{\sum_1^m N_i k T}{V} + \frac{a_{21}(T)}{V^2} \sum_1^m i \sum_1^m j i N_i \cdot j N_j + \\ + \frac{a_{31}(T)}{V^3} \sum_1^m i \sum_1^m j \sum_1^m k i N_i \cdot j N_j \cdot k N_k + \dots$$

Da aber

$$\sum_1^m i N_i = N,$$

$$\sum_1^m i \sum_1^m j i N_i \cdot j N_j = \left( \sum_1^m i N_i \right) \left( \sum_1^m j N_j \right) = N^2$$

und

$$\sum_1^m i \sum_1^m j \sum_1^m k i N_i \cdot j N_j \cdot k N_k = \left( \sum_1^m i N_i \right) \left( \sum_1^m j N_j \right) \left( \sum_1^m k N_k \right) = N^3$$

ist, erhält man schließlich

$$p = \frac{\sum_1^m N_i k T}{V} + \frac{a_{21}(T)}{V^2} N^2 + \frac{a_{31}(T)}{V^3} N^3 + \dots \quad (6)$$

Gl. (3) hat sich damit ganz beträchtlich vereinfacht. An Stelle der vielen Temperaturfunktionen sind nur noch die Virialkoeffizienten der Komponente  $(\text{H}_2\text{O})_1$  übriggeblieben. Nur diese Funktionen brauchen also bei der Ermittlung des Einflusses der v. d. Waalsschen Kräfte bestimmt zu werden.

Wir wollen die eben gewonnenen Gln. (4) und (5) auf die Zustandsgleichung (1) der einzelnen Komponenten anwenden. Da nach Definition

$$a_{2i}(T) = a_{2ii}(T)$$

ist, erhält man aus Gl. (4)

$$a_{2i}(T) = i^2 a_{21}(T)$$

und entsprechend aus Gl. (5)

$$a_{3i}(T) = i^3 a_{31}(T).$$

Damit nimmt die Zustandsgleichung der Komponente  $i$ , deren Molekülhaufen aus  $i$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen bestehen, die Form

$$p = \frac{N_i k T}{V} + \frac{N_i^2 i^2 a_{21}(T)}{V^2} + \frac{N_i^3 i^3 a_{31}(T)}{V^3} + \dots \quad (7)$$

an. Diese Gleichung wird später noch gebraucht werden.

## 2. Berechnung der freien Energie und des Gleichgewichtes

Die Zustandsgleichung (6) ist solange unvollständig, wie keine Angaben über die verschiedenen Anzahlen  $N_i$  der Molekülhaufen gemacht werden können. Diese Anzahlen stellen sich abhängig von Temperatur und spezifischem Volumen auf einen bestimmten Gleichgewichtszustand ein. Das Gleichgewicht läßt sich, wie überhaupt das thermodynamische Gleichgewicht eines jeden Systems, z. B. dadurch bestimmen, daß man bei konstant gehaltener Temperatur und konstant gehaltenem spezifischen Volumen das Minimum der freien Energie des Systems aufsucht. Da die freie Energie im vorliegenden Fall eine Funktion aller Anzahlen  $N_i$  der verschiedenen Molekülhaufen ist, muß für das Minimum die Bedingung

$$\sum_1^m i \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j} \cdot d N_i = 0 \quad (8)$$

gelten, worin  $F$  die freie Energie und

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j}$$

der partielle Differentialquotient der freien Energie nach der Anzahl  $N_i$  ist, wobei das Volumen, die Temperatur und alle Zahlen  $N_j$  außer  $N_i$  festgehalten sind.

Bei der Anwendung von Gl. (8) ist zu beachten, daß für die Anzahl der Moleküle die Bedingung

$$N = \sum_1^m i N_i \quad (9)$$

besteht, wobei  $N$ , die Gesamtzahl aller im Volumen  $V$  vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, unabhängig vom Gleichgewichtszustand, also eine feste Größe ist. Diese Bedingung läßt sich wie folgt berücksichtigen.

Das totale Differential von Gl. (9) ist

$$0 = \sum_1^m i d N_i.$$

Diese Gleichung läßt sich nach  $d N_1$  auflösen:

$$d N_1 = - \sum_2^m i d N_i.$$

Durch Einsetzen erhält man

$$\sum_2^m i \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j} - i \left( \frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{V, T, N_j} \right] d N_i = 0. \quad (10)$$

Da in dieser Gleichung die Nebenbedingung (9) berücksichtigt ist, hängen alle darin enthaltenen Variablen  $N_2$  bis  $N_m$  nicht mehr voneinander ab. Dann läßt

sich aber Gl. (10) nur verwirklichen, wenn jeder einzelne Summand für sich verschwindet. Es muß also gelten:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V, T, N_j} - i \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{V, T, N_j} = 0 \text{ für } i = 2, 3, \dots m. \quad (11)$$

Diese  $m - 1$  Gleichungen zusammen mit der Nebenbedingung (9) reichen zur Bestimmung der Anzahlen  $N_1$  bis  $N_m$  aus, die dann in Gl. (6) eingesetzt werden können. Zuvor muß jedoch die Freie Energie  $F$  des Systems, also des Wasserdampfes als Funktion des spezifischen Volumens, der Temperatur und der Anzahlen  $N_i$  der Molekülhaufen bekannt sein. Mit Hilfe der Gleichung

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (12)$$

läßt sie sich aus der Zustandsgleichung (6) durch Integration gewinnen. Dazu schreiben wir Gl. (12) ausführlicher

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i} - \sum_1^m i \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j} \cdot \frac{d N_i}{d V}, \quad (13)$$

worin  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_i}$  die partielle Ableitung von  $F$  nach  $V$  bei konstanter

Temperatur und konstant gedachter Zusammensetzung ist. In Gl. (13) verschwindet nach Gl. (8) die Summe, so daß wir erhalten

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i}.$$

Nun läßt sich die Integration bei konstanter Temperatur und konstanten Anzahlen von Molekülhaufen durchführen. Man erhält

$$F = - \int p dV + f(T, N_1, N_2, \dots N_m),$$

worin  $f(T, N_1, N_2, \dots N_m)$  die Integrationsfunktion ist. Die Integration ergibt, wenn man  $p$  nach Gl. (6) einsetzt

$$F = - \sum_1^m N_i k T \ln V + \frac{N^2 a_{21}(T)}{V} + \frac{N^3 a_{31}(T)}{2 V^2} + \dots + f(T, N_1, N_2, \dots, N_m). \quad (14)$$

Die Integrationsfunktion ist bestimmbar, wenn man bedenkt, daß für  $V \rightarrow \infty$  die Freie Energie in die Freie Energie  $F_{ig}$  eines idealen Gases übergeht. Man erhält aus Gl. (14)

$$F_{ig} = - \sum_1^m N_i k T \ln V + f(T, N_1, N_2, \dots, N_m). \quad (15)$$

Die Freie Energie eines Gemisches idealer Gase ist gleich der Summe der Freien Energien der einzelnen Komponenten:

$$F_{ig} = \sum_1^m F_{igt}, \quad (16)$$

wenn  $F_{igt}$  die Freie Energie der Komponente  $i$  im idealen Zustand bedeutet. Diese läßt sich berechnen aus

$$F_{igt} = U_{igt} - T S_{igt},$$

worin  $U_{igt}$  die innere Energie,  $S_{igt}$  die Entropie der Komponente  $i$  im idealen Zustand sind. Mit der inneren Energie

$$U_{igt} = N_i [c_{vt} dT + u_i]$$

und der Entropie

$$S_{igt} = N_i \left[ \int c_{vt} \frac{dT}{T} + k \ln \frac{V}{N_i} + \gamma_i \right]$$

ist

$$F_{igt} = N_i \int c_{vt} dT + N_i u_i - N_i T \int c_{vt} \frac{dT}{T} - k T N_i \ln \frac{V}{N_i} - N_i T \gamma_i. \quad (17)$$

Darin stellt  $c_{vt}$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen der Komponente  $i$  im idealen Gaszustand dar.  $\gamma_i$  und  $u_i$  sind Integrationskonstanten, die Eigenschaften der Molekülhaufen ausdrücken. Da auch Molekülhaufen, die aus gleichen Anzahlen von  $H_2O$ -Molekülen bestehen, nach unseren bisherigen Annahmen verschiedene Struktur haben können, könnten sich für die verschiedenen Molekülhaufen einer Komponente verschiedene Werte  $\gamma_i$  und  $u_i$  ergeben. Wir müssen daher die in Gl. (17) enthaltenen Größen als Mittelwerte ansehen. Die gleiche Überlegung gilt für die spezifischen Wärmen  $c_{vt}$ .

Die Freie Energie des Gemisches im idealen Gaszustand ergibt sich nun nach Gl. (16) mit Hilfe von Gl. (17) zu

$$F_{ig} = \sum_1^m \int c_{vt} dT + \sum_1^m N_i u_i - T \cdot \sum_1^m N_i \int c_{vt} \frac{dT}{T} - k T \cdot \sum_1^m N_i \ln \frac{V}{N_i} - T \sum_1^m N_i \cdot \gamma_i.$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gl. (15) erhält man schließlich die gesuchte Integrationskonstante:

$$f(T, N_1, N_2, \dots, N_m) = \sum_1^m N_i \int c_{vt} dT + \sum_1^m N_i u_i - T \sum_1^m N_i \int c_{vt} \frac{dT}{T} + k T \sum_1^m N_i \cdot \ln N_i - T \sum_1^m N_i \gamma_i.$$

Setzen wir diese Gleichung in Gl. (14) ein, so erhalten wir für die Freie Energie des Gemisches

$$F = -k T \ln V \sum_1^m N_i + \frac{N^2 a_{21}(T)}{V} + \frac{N^3 a_{31}(T)}{2 V^2} + \dots + \sum_1^m N_i \int c_{vt} dT + \sum_1^m N_i u_i - T \sum_1^m N_i \int c_{vt} \frac{dT}{T} + k T \sum_1^m N_i \ln N_i - T \sum_1^m N_i \gamma_i. \quad (18)$$

Zur Bestimmung des Gleichgewichtes mit Hilfe der Gl. (11) interessieren die partiellen Ableitungen der Freien Energie nach den Anzahlen  $N_i$ . Sie ergeben sich aus Gl. (18) zu

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V, T, N_j} = -k T \ln V + \int c_{vi} dT + u_i - T \int c_{vi} \frac{dT}{T} + k T \ln N_i + k T - T \gamma_i. \quad (19)$$

Man sieht, daß in dieser Gleichung alle Anzahlen  $N_i$  der Molekülhaufen herausfallen, außer der für den Komplex  $i$ , für den die partielle Ableitung gebildet wurde. Auch die Temperaturfunktionen  $a_{21}(T)$ ,  $a_{31}(T)$  usw., welche die Wirkung der v. d. Waalsschen Kräfte berücksichtigen, erscheinen in Gl. (19) nicht. Diese Gleichung hat daher dieselbe Form, als handelte es sich bei dem Gemisch um ein Gemisch idealer Gase. Diese Tatsache erleichtert die spätere Rechnung ganz außerordentlich. Der Grund für das Verschwinden der Virialkoeffizienten  $a_{21}(T)$ ,  $a_{31}(T)$  usw. liegt in den speziellen Annahmen, die bei der Herleitung der Gln. (4) und (5) gemacht wurden. Diese Annahmen sagen aus, daß die Wirkung der v. d. Waalsschen Kräfte nicht davon abhängt, ob ein Molekül in einem Molekülhaufen eingelagert oder vereinzelt ist. Gl. (19) bedeutet, daß auch umgekehrt die v. d. Waalsschen Kräfte keinen Einfluß auf die Anzahlen  $N_i$  der sich bildenden Molekülhaufen haben. Lediglich der Druck des reagierenden Gemisches wird nach der Zustandsgleichung (6) durch die v. d. Waalsschen Kräfte mitbestimmt. Wendet man Gl. (19) auf Gl. (11) an, so erhält man endlich zur Bestimmung der Anzahlen  $N_i$  der Molekülhaufen die Gleichungen:

$$\begin{aligned} & -k T \ln V + \int c_{vi} dT + u_i - T \int c_{vi} \frac{dT}{T} + k T \ln N_i + k T - T \gamma_i = \\ & = i \left[ -k T \ln V + \int c_{v1} dT + u_1 - T \int c_{v1} \frac{dT}{T} + k T \ln N_1 + k T - T \gamma_1 \right] \end{aligned}$$

für  $i = 2, 3, \dots, m$ , oder nach einigen Umformungen

$$\begin{aligned} \frac{N_i}{N_1^i} &= \frac{1}{V^{i-1}} \exp \left[ \frac{i u_1 - u_i}{k T} + \frac{1}{k T} \int (i c_{v1} - c_{vi}) dT - \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{k} \int \left( i c_{v1} - c_{vi} \right) \frac{dT}{T} + i - 1 - \frac{i \gamma_1 - \gamma_i}{k} \right] \quad (20) \end{aligned}$$

für  $i = 2, 3, \dots, m$ . Darin stellt der Exponentenausdruck eine reine Temperaturfunktion dar, in der die spezifischen Wärmen, die ebenfalls von der Temperatur abhängen zunächst ebenso wie die Integrationskonstanten  $\gamma_i$  und  $u_i$  unbekannt sind. Gl. (20) kann abgekürzt geschrieben werden

$$\frac{N_i}{N_1^i} = \frac{1}{V^{i-1}} c_i \text{ für } i = 2, 3, \dots, m, \quad (21)$$

wenn

$$\begin{aligned} c_i &= \exp \left[ \frac{i u_1 - u_i}{k T} + \frac{1}{k T} \int (i c_{v1} - c_{vi}) dT - \frac{1}{k} \int (c_{v1} - c_{vi}) \frac{dT}{T} + \right. \\ & \quad \left. + i - 1 - \frac{i \gamma_1 - \gamma_i}{k} \right] \quad (22) \end{aligned}$$

ist. Wir werden später sehen, daß allein die Erkenntnis, daß  $c_i$  eine reine Temperaturfunktion ist, es erlaubt, die Anzahlen der verschiedenen Molekülhaufen aus Meßdaten oder aus Wasserdampf Tafeln zu berechnen. Dazu sind keine Aussagen über den Verlauf der Temperaturfunktionen  $c_i$  notwendig.

### 3. Die Zustandsgleichung unter Berücksichtigung des Gleichgewichts

In den bisherigen Rechnungen sind die absoluten Anzahlen der einzelnen Molekülhaufen verwendet worden, weil dies in einigen Fällen besonders anschaulich ist. Für die weitere Rechnung ist es besser, bezogene Größen zu verwenden. Daher soll in die Gleichungen statt des absoluten Volumens  $V$  das spezifische Volumen  $v$  eines kg Wasserdampfes eingeführt werden. In diesem Volumen ist die Anzahl  $N$  der insgesamt vorhandenen  $H_2O$ -Moleküle eine feste Zahl, nämlich  $3,3 \cdot 10^{25}$ . Wenn die Molenbrüche

$$n_i = \frac{N_i}{N} \quad (23)$$

und die Beziehungen

$$\begin{aligned} A_{21}(T) &= N^2 a_{21}(T) \\ A_{31}(T) &= N^3 a_{31}(T) \text{ usw.} \end{aligned}$$

verwendet werden, nimmt die Zustandsgleichung (6) die Form an

$$p = \frac{R T}{M_1 v} \sum n_i + \frac{A_{21}(T)}{v^2} + \frac{A_{31}(T)}{v^3} + \dots \quad (24)$$

Darin bedeutet  $M_1$  das Molekulargewicht des nicht assoziiert gedachten Wasserdampfes. Am Summenzeichen  $\sum n_i$  wird in Zukunft die Angabe der Grenzen zur Vereinfachung fortgelassen.

Die zur Bestimmung der Molenbrüche  $n_i$  notwendigen Gleichungen lauten nun statt Gl. (9)

$$1 = \sum i \cdot n_i \quad (25)$$

und statt Gl. (21)

$$n_i = \frac{1}{v^{i-1}} C_i \cdot n_1^i, \text{ für } i = 2, 3, \dots, m, \quad (26)$$

wobei

$$C_i = N^{i-1} c_i$$

gesetzt wurde. Auch die Zustandsgleichung (7) der einzelnen Komponenten läßt sich entsprechend umschreiben. Man erhält offenbar für ein kg Gas mit  $i$ -fachen Molekülkomplexen, deren Molekulargewicht  $i \cdot M_1$  beträgt,

$$p = \frac{R T}{i M_1 v} + \frac{A_{21}(T)}{v^2} + \frac{A_{31}(T)}{v^3} + \dots, \quad (27)$$

worin  $v$  das Volumen eines kg der jeweiligen Komponente ist. Diese Zustandsgleichung zeigt das interessante Ergebnis, daß die Abweichung vom idealen Verhalten für alle Komponenten bei gleichen in kg gemessenen Mengen die gleiche ist. Gleiche Mengen bedeuten gleiche Anzahlen von insgesamt vorhandenen  $H_2O$ -Molekülen. Man kann also sagen, daß nach Gl. (27) die Abweichung vom idealen Verhalten nur von der Anzahl der in einem Volumen

vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle abhängt und nicht von der Art ihrer Assoziation, ein Ergebnis, das auch schon die Zustandsgleichung (6) des Gemisches ausdrückte. In Gl. (27) werden die Unterschiede im Verhalten der einzelnen Komponenten nur durch den Quotienten  $i$  im ersten Glied erfaßt, also durch die individuelle Gaskonstante  $R/i M_1$ .

Mit den Gln. (24), (25) und (26) haben wir ein Gleichungssystem gefunden, das den Zusammenhang zwischen den thermischen Zustandsgrößen eines assoziierenden Gases wiedergibt. Nur für große spezifische Volumina ist es möglich, aus dem Gleichungssystem durch Reihenentwicklung die Molenbrüche  $n_i$  zu eliminieren, nicht jedoch für den Bereich, in dem in dieser Arbeit die Assoziationstheorie behandelt werden soll. Denn die entstehende unendliche Reihe konvergiert bei kleinem spezifischem Volumen nicht.

#### 4. Der Anteil der v. d. Waalsschen Kräfte

Die in Gl. (24) auftretenden Temperaturfunktionen  $A_{21}(T)$ ,  $A_{31}(T)$ , usw. sollen den Anteil der Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Verhalten erfassen, der auf der Wirkung der v. d. Waalsschen Kräfte beruht. Wollen wir diese Funktionen berechnen, so haben wir die schwierige Aufgabe vor uns, die Wirkungen der v. d. Waalsschen Kräfte gegen die Wirkungen der übrigen Bindungskräfte abzugrenzen. Für eine exakte Rechnung müßte man nicht nur das Potentialfeld eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls genau kennen, sondern auch dessen verschiedene physikalische Ursachen. Abgesehen von dieser Schwierigkeit, ließe sich eine solche Rechnung nur nach der statistischen Theorie durchführen, was für kleine spezifische Volumina bisher noch nicht gelungen ist.

Es bleibt daher nur die Möglichkeit, den Einfluß der v. d. Waalsschen Kräfte abzuschätzen. Dabei hilft uns die Annahme, daß in einem normalen Gas nur v. d. Waalssche Kräfte wirken\*). Als normale Gase wollen wir Gase bezeichnen, die sich jedenfalls einem erweiterten Korrespondenzprinzip, wie es z. B. von *U. Rombusch* [19] mit Erfolg verwendet wurde, gut einfügen. Solche Gase haben nach dem einleitend gesagten einen ähnlichen Potentialverlauf und man darf wohl annehmen, daß die Ursachen dieses Feldes v. d. Waalssche Kräfte sind. Einige dieser Gase findet man in der Arbeit von *Rombusch* zusammengestellt.

Wir müssen versuchen herauszufinden, wie sich der Wasserdampf verhalten würde, wenn er ein „normales“ Gas wäre, wenn also zwischen seinen Molekülen nur v. d. Waalssche Kräfte wirkten. Dazu gilt es, Gesetze zu finden, nach denen das Verhalten aller normalen Gase wenigstens näherungsweise festgelegt ist und in die dann auch der Wasserdampf eingeordnet werden kann.

Als Maß für die Stärke der in einem Gas wirkenden Kräfte kann man die Lage des kritischen Punktes ansehen. In Abb. 2 und 3 sind für einige normale Gase der kritische Druck in  $\text{kp/m}^2$  und das kritische Volumen in  $\text{m}^3/\text{kg}$  über der kritischen Temperatur in  $^\circ\text{K}$  in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen. Die Bilder zeigen, daß mit wachsender kritischer Temperatur der kritische

\*) Diese Aussage läßt sich auch als eine Definition auffassen: Als v. d. Waalssche Kräfte werden in der Ausdrucksweise dieser Arbeit die anziehenden und abstoßenden Kräfte bezeichnet, die zwischen den Molekülen normaler Gase wirken.



Druck eindeutig zunimmt und das kritische Volumen ebenso eindeutig abnimmt. Die eingezeichneten Geraden geben diese Tendenz gut wieder. Abb. 4 zeigt, in welcher Weise die kritische Temperatur der normalen Gase vom Molekulargewicht abhängt. Auch hier ergibt sich eine eindeutige Tendenz: je größer das Molekulargewicht ist, desto größer ist im allgemeinen die kritische Temperatur. Der Zusammenhang läßt sich im wesentlichen durch die beiden

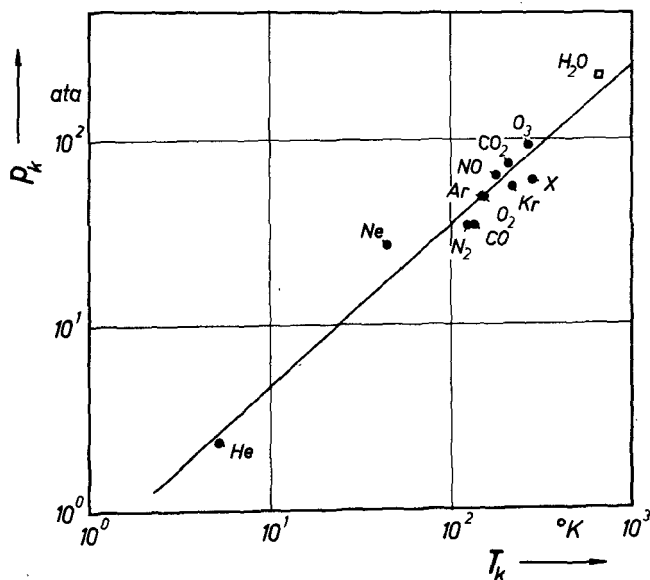


Abb. 2. Der kritische Druck in Abhängigkeit von der Temperatur für normale Gase und Wasserdampf

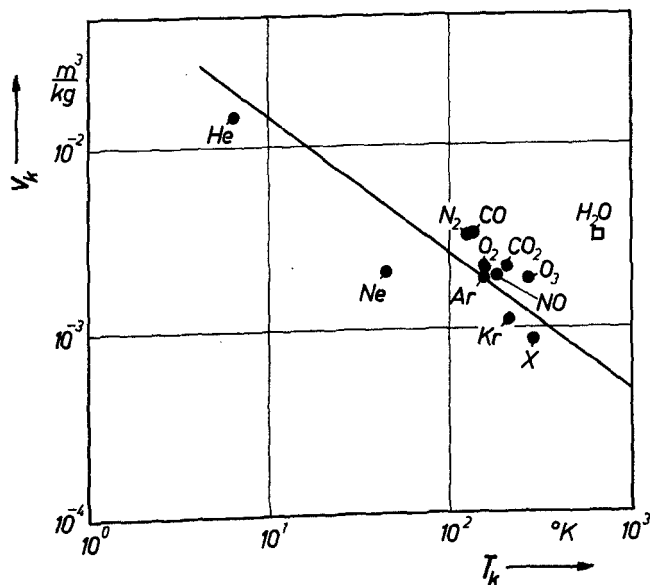


Abb. 3. Das kritische Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur für normale Gase und Wasserdampf

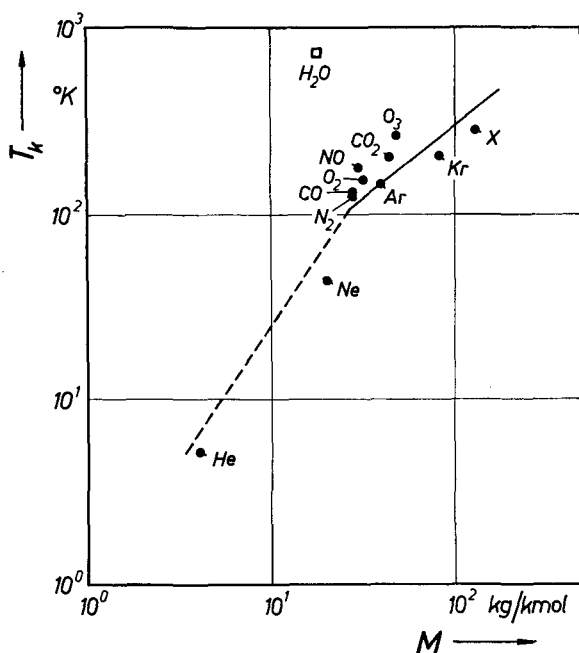


Abb. 4. Die kritische Temperatur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht für normale Gase und Wasserdampf

ingezeichneten Geraden wiedergeben, von denen die obere aus Gründen, die später erläutert werden, hervorgehoben ist. Es ist deutlich, wie weit in den Abb. 3 und 4 die Werte des Wasserdampfes außerhalb des Gebietes der normalen Gase liegen.

Wollte man die kritischen Daten normaler Gase allein aus dem Molekulargewicht mit Hilfe der Bilder 2 bis 4 bestimmen, so müßte man mit Fehlern rechnen, die nicht über 50 % hinausgehen. Gase, deren kritische Daten um weniger als 50 % von den in den Abb. 1 bis 4 eingezeichneten Geraden abweichen, werden wir noch immer als normale Gase bezeichnen. Mit größerer Genauigkeit können wir deswegen auch das Verhalten des gedachten „normalen“ Wasserdampfes nicht festlegen. Eine wichtige Kontrolle für die Richtigkeit dieser Festlegung bietet später die zahlenmäßige Berechnung der Assoziation, die den Teil der Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Verhalten erklären soll, der durch die Wirkung der v. d. Waalsschen Kräfte nicht erfaßt wird. Nur wenn wir bei der Berechnung der Assoziation physikalisch sinnvolle Ergebnisse erhalten, kann der Anteil der v. d. Waalsschen Kräfte richtig wiedergegeben sein. Abgesehen von dieser Kontrolle können wir schon jetzt sagen, daß die kritische Temperatur des gedachten normalen Wasserdampfes bei so niedrigen Werten liegen muß, daß die Abweichungen vom idealen Verhalten in dem normalerweise interessierenden Bereich gering sein müßten. Da dies beim wirklichen Wasserdampf keineswegs der Fall ist, muß der größte Teil der Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Verhalten durch die Assoziationskräfte verursacht sein.

Wir wollen nun annehmen, daß die kritischen Daten des gedachten normalen Wasserdampfes, in dem nur v. d. Waalssche Kräfte wirken, ebenso wie die

kritischen Daten der im wirklichen Wasserdampf enthaltenen Komponenten  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$  usw. auf den in den Abb. 2 bis 4 eingezeichneten Geraden liegen. In Abb. 4 wählen wir dazu die obere durchgehend eingezeichnete Gerade, die den Zusammenhang in dem praktisch wesentlichen Bereich höheren Molekulargewichtes besser wiedergibt. Die Geraden werden wegen der logarithmischen Auftragung durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$p_{ki} = 34,8 \cdot 10^4 \left( \frac{T_{ki}}{100} \right)^{0,865} \frac{\text{kp}}{\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}^{0,865}}, \quad (28)$$

$$v_{ki} = 0,00256 \left( \frac{T_{ki}}{100} \right)^{-0,75} \frac{\text{m}^3}{\text{kg } ^\circ\text{K}^{-0,75}}, \quad (29)$$

und

$$T_{ki} = 7,88 M_i^{0,8} \text{ } ^\circ\text{K}, \quad (30)$$

worin  $p_{ki}$ ,  $v_{ki}$  und  $T_{ki}$  die kritischen Daten und  $M_i = i M_1$  das Molekulargewicht der Komponente  $i$  bedeuten.

Für einige in der späteren Rechnung besonders hervorgehobene Komponenten ergeben sich aus den Gln. (28) bis (30) die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte der kritischen Daten.

Tabelle 2

Komponente	$(\text{H}_2\text{O})_1$	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{H}_2\text{O})_3$	$(\text{H}_2\text{O})_4$	$(\text{H}_2\text{O})_5$	$(\text{H}_2\text{O})_6$	$(\text{H}_2\text{O})_8$	$(\text{H}_2\text{O})_{12}$	$(\text{H}_2\text{O})_{18}$	$(\text{H}_2\text{O})_{30}$	$(\text{H}_2\text{O})_{60}$
Molekulargewicht	18	36	54	72	90	108	144	216	324	540	1080
$T_k$ ( $^\circ\text{K}$ )	80	135	185	230	280	320	410	580	800	1220	2150
$p_k$ (ata)	29	45	60	73	85	97	120	165	215	310	510
$10^3 v_k$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )	3,01	2,05	1,62	1,48	1,19	1,08	0,89	0,68	0,54	0,39	0,25

Die Werte für die Komponenten aus sehr großen Molekülhaufen sind durch eine ziemlich weitgehende Extrapolation gewonnen und mit entsprechenden Vorbehalten anzusehen. Praktisch haben sie keine große Bedeutung, da diese Komponenten, wie sich später ergibt, im Wasserdampf auch bei hohen Drücken nur in so geringen Konzentrationen auftreten, daß ihre Abweichung vom idealen Verhalten keine Rolle spielt.

Wir vergegenwärtigen uns nun, daß für jede dieser Komponenten die Zustandsgleichung (27) gilt. Die darin enthaltenen Temperaturfunktionen  $A_{21}(T)$ ,  $A_{31}(T)$  usw. müssen daher so beschaffen sein, daß sie den kritischen Punkt jeder beliebigen Komponente richtig, d. h. so wie er durch die Geraden (28) bis (30) festgelegt ist, wiedergeben. Diese Aussage versetzt uns in die Lage, die Temperaturfunktionen zu berechnen.

Dazu müssen die Bedingungen, die am kritischen Punkt herrschen, mathematisch formuliert werden. Voraussetzung dafür ist, daß Gl. (27) soviel Virialkoeffizienten enthält, daß sie am kritischen Punkt genügend genau gelten kann. Statt eine große Anzahl von Virialkoeffizienten hinzuschreiben, wandeln wir Gl. (27) nach Überlegungen von R. Plank [17] leicht ab und schreiben:

$$p = \frac{R T}{i M_1 v} + \frac{B_2(T)}{(v - b(T))^2} + \frac{B_3(T)}{(v - b(T))^3} + \frac{B_4(T)}{(v - b(T))^4} + \frac{B_5(T)}{(v - b(T))^5}. \quad (31)$$

Gl. (31) ist mit der ursprünglichen Gl. (27) identisch, wenn diese unendlich viele Virialkoeffizienten enthält, da wir Gl. (31) durch Reihenentwicklung auf die Form der Gl. (27) bringen können. Es ist dann

$$A_{21}(T) = B_2(T)$$

$$A_{31}(T) = 2 B_2(T) b(T) + B_3(T)$$

usw.

Indessen sind diese Beziehungen für das weitere nicht mehr interessant. Wir verwenden in Zukunft an Stelle der Zustandsgleichung (27) stets die kürzere Gl. (31). Diese Gleichung stimmt fast mit der von *R. Plank* [17] empfohlenen Zustandsgleichung überein, mit dem Unterschied, daß in der Zustandsgleichung von *Plank* auch im ersten Glied statt  $v$  die Differenz  $v - b(T)$  steht.

Wir mußten aber die Form der Gl. (31) wählen, weil nur diese sich für alle Komponenten durch Reihenentwicklung in Gl. (27) überführen läßt. Denn nur mit Gl. (31) können wir die auf S. 31 erhaltene Bedingung befriedigen, daß die Abweichung vom idealen Verhalten für alle Komponenten des Wasserdampfes die gleiche ist, nicht aber mit der unveränderten Zustandsgleichung von *Plank*.

Nach *R. Plank* [17] und ebenso nach *H. D. Baehr* [1] und *U. Rombusch* [19] sollten am kritischen Punkt nicht nur die beiden ersten, sondern auch höhere Ableitungen des Druckes nach dem Volumen bei konstanter Temperatur verschwinden. Wir wollen annehmen, daß die ersten vier Ableitungen verschwinden. Daraus, sowie aus der Bedingung, daß die Zustandsgleichung selbst den kritischen Punkt erfüllen muß, lassen sich fünf Gleichungen gewinnen, die man zu folgendem Gleichungssystem umformen kann, in dem die Abkürzung

$$x_i = 1 - \frac{b(T_{ki})}{v_{ki}} \quad (32)$$

verwendet ist.

$$\begin{aligned} i M_1 \frac{p_{ki} v_{ki}}{R T_{ki}} &= 1 - 2 x_i + 2 x_i^2 - x_i^3 - \frac{1}{5} x_i^4 \\ B_2(T_{ki}) &= \frac{R T_{ki}}{i M_1} v_{ki} [-10 x_i^3 + 15 x_i^4 - 9 x_i^5 + 2 x_i^6] \\ B_3(T_{ki}) &= \frac{R T_{ki}}{i M_1} v_{ki}^2 [15 x_i^4 - 36 x_i^5 + 17 x_i^6 - 4 x_i^7] \\ B_4(T_{ki}) &= \frac{R T_{ki}}{i M_1} v_{ki}^3 [-9 x_i^5 + 17 x_i^6 - 12 x_i^7 + 3 x_i^8] \\ B_5(T_{ki}) &= \frac{R T_{ki}}{i M_1} v_{ki}^4 \left[ 2 x_i^6 - 4 x_i^7 + 3 x_i^8 - \frac{4}{5} x_i^9 \right] \end{aligned} \quad (33)$$

Da  $T_{ki}$ ,  $v_{ki}$  und  $p_{ki}$  nach den Gln. (28) bis (30) bekannt sind, kann man aus dem Gleichungssystem (33) und aus Gl. (32) für jede Komponente die Werte

$b(T_{kt})$ ,  $B_2(T_{kt})$  bis  $B_5(T_{kt})$  berechnen, d. h. die Werte, die die Temperaturfunktionen  $b(T)$  und  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$  an den kritischen Punkten, wenn  $T = T_{kt}$  ist, annehmen müssen.

Es ist berechtigt, nur die Abhängigkeit von  $T_{kt}$  zu erwähnen, weil  $p_{kt}$  nach Gl. (28),  $v_{kt}$  nach Gl. (29) und  $i$  wegen  $M_i = i M_1$  nach Gl. (30) durch  $T_{kt}$  auszudrücken sind.  $T_{kt}$  kann jeden Wert annehmen, der sich nach Gl. (30) für die verschiedenen Komponenten ergibt. Alle dafür zu bestimmenden Werte  $b(T_{kt})$  und  $B_2(T_{kt})$  bis  $B_5(T_{kt})$  müssen durch die Temperaturfunktionen  $b(T)$  und  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$  erfüllt werden. Dies erreichen wir am einfachsten, wenn wir diese Temperaturfunktionen so wählen, daß sie überhaupt alle Werte erfüllen, die wir für jede beliebige gedachte kritische Temperatur aus dem Gleichungssystem (33) erhalten, wenn wir also für das Molekulargewicht in Gl. (30) nicht nur ganze Vielfache von 18,016, sondern beliebige Werte zulassen. Dann sind die Temperaturfunktionen  $b(T)$  und  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$  für jede Temperatur festgelegt.

Wir haben, um diese Temperaturfunktionen zu erhalten, nichts weiter zu tun, als in den Beziehungen (28) bis (30) und im Gleichungssystem (33) die Indices, die sich auf die kritischen Punkte beziehen, fortzulassen. Wir setzen statt  $T_{kt}$   $T$  und an Stelle von  $x_i$  den für jede Temperatur definierten Wert  $x$ . Statt des von der kritischen Temperatur abhängigen Druckes  $p_{kt}$  haben wir nach Gl. (28) eine Temperaturfunktion

$$p_T = 34,8 \cdot 10^4 \left( \frac{T}{100} \right)^{0,865} \frac{\text{kp}}{\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}^{0,865}} \quad (34)$$

und an Stelle des kritischen Volumens die Funktion

$$v_T = 0,00256 \left( \frac{T}{100} \right)^{-0,75} \frac{\text{m}^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{0,75}}{\text{kg}} \quad (35)$$

zu setzen. Für die Zahl  $i$  erhalten wir mit  $i M_1 = M_i$  durch Auflösen der Gl. (30)

$$i = 1,333 \left( \frac{T_{kt}}{100} \right)^{1,25}.$$

Statt dessen setzen wir in das Gleichungssystem die Funktion

$$g_T = 1,333 \left( \frac{T}{100} \right)^{1,25} \quad (36)$$

ein. Das Gleichungssystem (33) nimmt damit die Form an:

$$g_T M_1 \frac{p_T v_T}{R T} = 1 - 2x + 2x^2 - x^3 + \frac{1}{5}x^4$$

$$B_2(T) = \frac{R T}{g_T M_1} v_T [-10x^3 + 15x^4 - 9x^5 + 2x^6] \quad (37)$$

$$\begin{aligned}
 B_3(T) &= \frac{R T}{g_T M_1} v_T^2 [15 x^4 - 25 x^5 + 17 x^6 - 4 x^7] \\
 B_4(T) &= \frac{R T}{g_T M_1} v_T^3 [-9 x^5 + 17 x^6 - 12 x^7 + 3 x^8] \\
 B_5(T) &= \frac{R T}{g_T M_1} v_T^4 \left[ 2 x^6 - 4 x^7 + 3 x^8 - \frac{4}{5} x^9 \right]
 \end{aligned}$$

mit 
$$x = 1 - \frac{b(T)}{v_T} \quad (38)$$

Das Gleichungssystem (37) erlaubt, für jede beliebige Temperatur die Funktionswerte  $b(T)$  und  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$  zu ermitteln. Wir müssen dazu für eine gegebene Temperatur zunächst aus den Gln. (34) bis (36)  $p_T$ ,  $v_T$  und  $g_T$  bestimmen, können dann aus der ersten Gleichung des Gleichungssystems (37) nach einem Iterationsverfahren  $x$  berechnen und erhalten nun aus den restlichen Gleichungen  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$ .  $b(T)$  ergibt sich aus Gl. (38).

Die so ermittelten Temperaturfunktionen sind lediglich aus Annahmen über den Verlauf der kritischen Isothermen am kritischen Punkt bestimmt worden. Es muß nun geprüft werden, ob Gl. (31) mit diesen Temperaturfunktionen geeignet ist, das Verhalten eines realen Gases hinreichend genau wiederzugeben. Eine solche Prüfung läßt sich an Argon durchführen, weil die Gln. (28) bis (30) so gewählt sind, daß sie den kritischen Punkt von Argon genau erfüllen. Wir setzen dazu in Gl. (31)  $i M_1$  gleich dem Molekulargewicht 39,9 des Argons. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Zustandswerte von Argon

$t$ (°K)	$v$ (m³/kg)	$p$ (ata)	$p_{\text{ber}}$ (ata)	$\frac{p - p_{\text{ber}}}{p}$ (%)
150	0,3060	1,033	1,034	-0,10
150	0,0418	7,231	7,248	-0,24
150	0,0286	10,33	10,36	-0,29
180	0,3682	1,033	1,034	-0,10
180	0,0513	7,231	7,272	-0,57
180	0,00757	41,32	42,48	-3,88
180	0,00170	103,3	102,8	+0,48
250	0,5129	1,033	1,034	-0,10
250	0,0507	10,33	10,37	-0,39
250	0,00456	103,3	103,5	-0,19
350	0,7188	1,033	1,033	0,00
350	0,0717	10,33	10,33	0,00
350	0,0178	41,32	41,22	+0,24
350	0,00710	103,3	101,7	+1,55
450	0,9245	1,033	1,033	0,00
450	0,0925	10,33	10,31	+0,19
450	0,0232	41,32	40,97	+0,85
450	0,00939	103,3	100,7	+2,51
550	1,130	1,033	1,033	0,00
550	0,1132	10,33	10,30	+0,29
550	0,0285	41,32	40,87	+1,09
550	0,0116	103,3	100,3	+2,91

Man sieht, daß der aus Gl. (31) ermittelte Druck mit dem wirklichen auch bei hohem Druck befriedigend übereinstimmt.

Die Gln. (34) bis (38) können also als geeignet angesehen werden, die im Wasserdampf wirkenden v. d. Waalsschen Kräfte wiederzugeben. Der umständliche Aufbau dieser Gleichungen ist allerdings nicht durch ihre Genauigkeit gerechtfertigt, sondern nur durch die Art der Berechnung zu erklären. Für die spätere Anwendung auf den Wasserdampf sollen daher die Funktionen  $b(T)$  und  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$  durch folgende einfachen Gleichungen angenähert werden.

$$\begin{aligned} b(T) &= T^{0,25} \left( b_1 + \frac{b_2}{T} \right) \\ B_2(T) &= B_{21} T + B_{22} + B_{23} \frac{1}{T} + B_{24} \frac{1}{T^2} \\ B_3(T) &= B_{31} T + B_{32} + B_{33} \frac{1}{T} \\ B_4(T) &= B_{41} \\ B_5(T) &= B_{51} . \end{aligned} \tag{39}$$

Die Konstanten haben folgende Werte:

$$\begin{aligned} b_1 &= 2,518 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg } ^\circ\text{K}^{-0,25} & B_{31} &= + 6,527 \cdot 10^{-8} \text{ m}^{10} \text{ kp}/\text{kg}^3 \text{ } ^\circ\text{K} \\ b_2 &= 3,478 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{0,75}/\text{kg} & B_{32} &= - 2,085 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{10} \text{ kp}/\text{kg}^3 \\ B_{21} &= - 8,992 \cdot 10^{-5} \text{ m}^7 \text{ kp}/\text{kg}^2 \text{ } ^\circ\text{K} & B_{33} &= + 1,986 \cdot 10^{-1} \text{ m}^{10} \text{ kp } ^\circ\text{K}/\text{kg}^3 \\ B_{22} &= + 2,553 \cdot 10^{-1} \text{ m}^7 \text{ kp}/\text{kg}^2 & B_{41} &= - 3,672 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{13} \text{ kp}/\text{kg}^4 \\ B_{23} &= - 1,445 \cdot 10^2 \text{ m}^7 \text{ kp } ^\circ\text{K}/\text{kg}^2 & B_{51} &= + 1,082 \cdot 10^{-9} \text{ m}^{16} \text{ kp}/\text{kg}^5 \\ B_{24} &= - 1,422 \cdot 10^5 \text{ m}^7 \text{ kp } ^\circ\text{K}^2/\text{kg}^2 \end{aligned}$$

Mit diesen Beziehungen wurde der Anteil der v. d. Waalsschen Kräfte an der Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Verhalten errechnet. Sie wurden zu diesem Zweck in Gl. (24) eingeführt, die damit entsprechend Gl. (31) die Form

$$p = \frac{R T}{M_1 v} \sum n_i + \frac{B_2(T)}{(v - b(T))^2} + \frac{B_3(T)}{(v - b(T))^3} + \frac{B_4(T)}{(v - b(T))^4} + \frac{B_5(T)}{(v - b(T))^5} \tag{40}$$

annimmt.

Schreibt man

$$p = p_{\text{ideal}} - \Delta p_{\text{Ass}} - \Delta p_{\text{vdw}},$$

wobei  $p_{\text{ideal}}$  den Druck bedeutet, den der Wasserdampf nach dem idealen Gasgesetz haben würde,  $\Delta p_{\text{Ass}}$  die Veränderung des Druckes infolge der Assoziation und  $\Delta p_{\text{vdw}}$  die Änderung des Druckes durch die v. d. Waalsschen Kräfte, so kann man den Anteil der v. d. Waalsschen Druckkorrektur an der gesamten Veränderung des Druckes berechnen zu:

$$\frac{\Delta p_{\text{vdW}}}{\Delta p_{\text{vdW}} + \Delta p_{\text{Ass}}} = - \frac{\Delta p_{\text{vdW}}}{p - p_{\text{ideal}}}.$$

Das ist nach Gl. (40)

$$\frac{\Delta p_{\text{vdW}}}{\Delta p_{\text{vdW}} + \Delta p_{\text{Ass}}} = \frac{1}{p - \frac{R T}{M_1 v}} \left[ \frac{B_2(T)}{(v - b(T))^2} + \frac{B_3(T)}{(v - b(T))^3} + \frac{B_4(T)}{(v - b(T))^4} + \frac{B_5(T)}{(v - b(T))^5} \right].$$

Dieser Anteil ist in Abb. 5 für verschiedene Temperaturen als Funktion des Druckes wiedergegeben. Man sieht, daß nach dieser Rechnung die v. d. Waalsschen Kräfte nur einen sehr geringen Einfluß auf das Verhalten des Wasserdampfes haben. Man würde keinen großen Fehler begehen, wenn man ihre Wirkung ganz vernachlässigte.

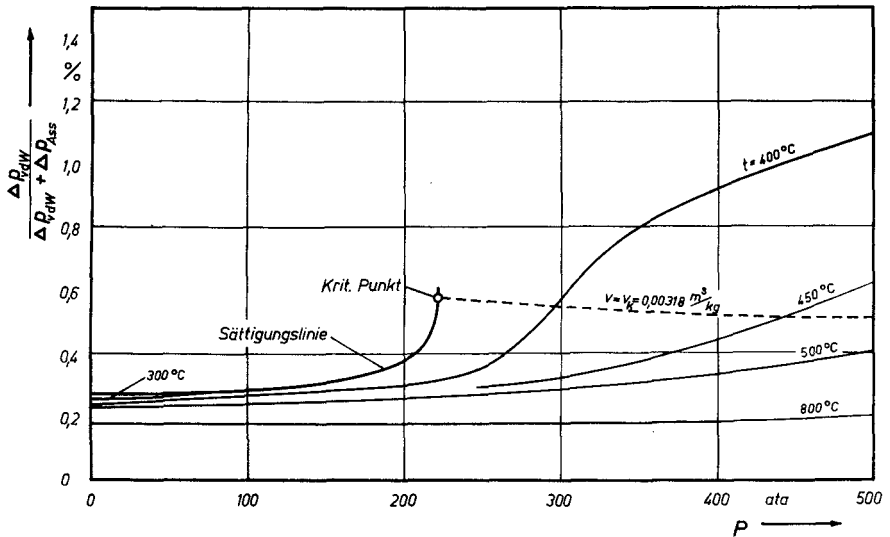


Abb. 5. Der Anteil der v. d. Waalsschen Kräfte an der Veränderung des Druckes des Wasserdampfes

Die Kurven in Abb. 5 zeigen allerdings einen Mangel. Daß  $\Delta p_{\text{vdW}}$  überall positiv ist, bedeutet, daß die v. d. Waalsschen Kräfte im gesamten untersuchten Bereich eine Verminderung des Druckes verglichen mit dem Druck eines idealen Gases verursachen.

Bei hohen Temperaturen zeigen aber die realen Gase ein umgekehrtes Verhalten. Der Druck wird durch die Wirkung der v. d. Waalsschen Kräfte vergrößert. Für den gedachten normalen Wasserdampf sind Temperaturen von 600 °C bereits sehr hoch. In diesem Bereich würde man also schon negative Werte für  $\Delta p_{\text{vdW}}$  erwarten. Daß Gl. (40) zu anderen Ergebnissen führt, liegt daran, daß wir bei der Berechnung der Virialkoeffizienten auch das Verhalten der Kompo-



nenten aus großen Molekülhaufen mit berücksichtigt haben, deren kritische Temperaturen, wie Tabelle 2 zeigt, wesentlich höher liegen, für die also 600 °C keine hohe Temperatur ist. Auf jeden Fall müssen wir bei der weiteren Rechnung im Gebiet hoher Temperaturen auf Fehler gefaßt sein.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß eine exakte Aufteilung des Einflusses der v. d. Waalsschen Kräfte und der übrigen Kräfte nur bei genauer Kenntnis des Potentialfeldes eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls möglich wäre. Andererseits ist der hier beschriebene Weg trotz seiner Ungenauigkeit zulässig, weil der Anteil der v. d. Waalsschen Kräfte nur sehr gering ist. Es entsteht nun die Frage, ob man dann nicht auch einen wesentlich weniger aufwendigen Weg hätte gehen können, etwa dadurch, daß man für den hypothetischen normalen Wasserdampf, in dem nur v. d. Waalssche Kräfte wirken, eine Zustandsgleichung wählt, die für das Edelgas Neon mit dem Molekulargewicht 20 gilt. Eine solche Näherung dürfte kaum schlechter als die hier gefundene sein. Dennoch wurde die oben geschilderte umfangreiche Rechnung durchgeführt, weil auf diese Weise gezeigt werden konnte, daß es möglich ist, in Gl. (31) Temperaturfunktionen zu finden, die sowohl für die Lage der kritischen Punkte der einzelnen Komponenten vernünftige Werte ergeben als auch das Verhalten eines realen Gases, nämlich Argon, im kritischen Gebiet und außerhalb des kritischen Bereiches gut darstellen.

Dadurch, daß Gl. (7) oder Gl. (31) sich in solcher Weise als brauchbar erweisen, haben die Ansätze, die zur Aufstellung dieser Gleichungen führten, eine zusätzliche Stütze gefunden.

## 5. Die Größe und Anzahl der Molekülanhäufungen

### a) Überblick über die Gesamtassoziation

Einen Überblick über die Stärke der Assoziation gewährt die Größe  $\sum n_i$ , die sich, nachdem die Temperaturfunktionen  $b(T)$  und  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$  bekannt sind, aus Gl. (40) berechnen läßt:

$$\sum n_i = \frac{M_1 v}{R T} \left[ p - \frac{B_2(T)}{(v - b(T))^2} - \frac{B_3(T)}{(v - b(T))^3} - \frac{B_4(T)}{(v - b(T))^4} - \frac{B_5(T)}{(v - b(T))^5} \right] \quad (41)$$

$n_i$  ist die Zahl der Komplexe mit  $i$  Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  dividiert durch die Gesamtzahl aller  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle.  $\sum n_i$  drückt aus, um welchen Bruchteil das Volumen gegenüber dem idealen Gaszustand allein durch Assoziation geschrumpft ist und gibt damit ein anschauliches Bild von der Stärke der Assoziation.  $\sum n_i$  wurde mit Hilfe von  $p, v, T$ -Werten der VDI-Wasserdampf tafel von 1960 nach Gl. (41) berechnet und in Abb. 6 für verschiedene Temperaturen als Funktion des Logarithmus des spezifischen Volumens aufgetragen.

Die Darstellung zeigt im wesentlichen den erwarteten Verlauf. Die Stärke der Assoziation nimmt mit sinkendem Volumen und mit sinkender Temperatur zu. Das Minimum der 400 °C-Isothermen bei kleinem Volumen gibt einen Hinweis auf die Grenze, bis zu der eine Rechnung nach der Assoziationstheorie möglich ist. Schon ohne genauere Rechnung vermutet man, daß nach dem Le Chatelier-Braunschen Prinzip die Stärke der Assoziation mit sinkendem Volumen zu-

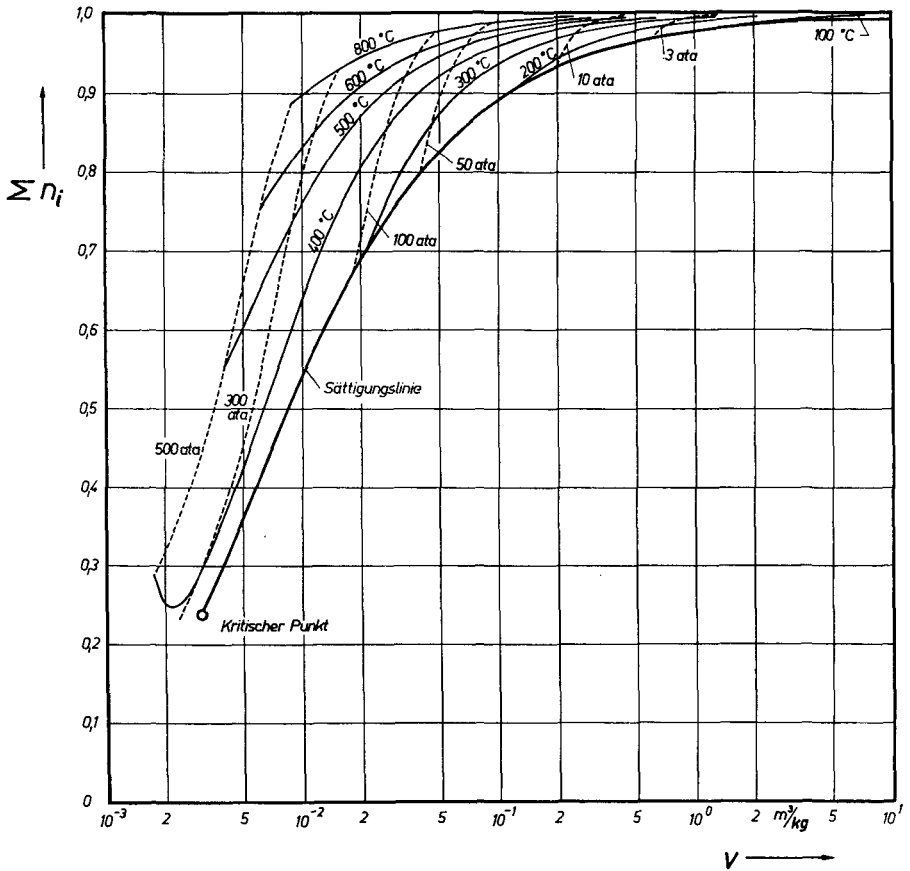


Abb. 6. Die Stärke der Assoziation des Wasserdampfes als Funktion des spezifischen Volumens für verschiedene Temperaturen und Drücke

nehmen muß, daß also ein Minimum in der Isothermen der Assoziationstheorie widerspricht. Diese Vermutung läßt sich beweisen. Ein Minimum kann dann nicht auftreten, wenn sich nachweisen läßt, daß die Funktion  $\Sigma n_i (\ln v)$  keine negative Steigung haben kann. Es wird also behauptet:

$$\frac{d \Sigma n_i}{d (\ln V)} \geq 0, \quad (42)$$

worin die Ableitung bei konstanter Temperatur gemeint ist.

Nach Gl. (26) ist

$$\Sigma n_i = \Sigma C_i \frac{n_1^i}{v^{i-1}}, \quad (43)$$

wobei der Parameter  $n_1$  durch Gl. (25) wie folgt festgelegt ist:

$$\Sigma i n_i = 1 = \Sigma i C_i \frac{n_1^i}{v^{i-1}}. \quad (44)$$

Nun kann man die benötigte Differentiation ausführen:

$$\frac{d \sum n_i}{d (\ln v)} = \left( \frac{\partial \sum n_i}{\partial (\ln v)} \right)_{n_1} + \left( \frac{\partial \sum n_i}{\partial n_1} \right)_v \cdot \frac{d n_1}{d (\ln v)}. \quad (45)$$

Dazu erhält man aus Gl. (43)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \sum n_i}{\partial (\ln v)} \right)_{n_1} &= - \sum (i-1) C_i \frac{n_1^i}{v^{i-1}} \\ &= \sum n_i - 1 \end{aligned} \quad (46)$$

und

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \sum n_i}{\partial n_1} \right)_v &= \frac{1}{n_1} \sum i \cdot C_i \cdot \frac{n_1^i}{v^{i-1}} \\ &= \frac{1}{n_1}. \end{aligned} \quad (47)$$

Der für Gl. (45) benötigte Differentialquotient  $d n_1 / d (\ln v)$  ergibt sich aus dem totalen Differential von Gl. (44):

$$0 = \left( \frac{\partial \sum i n_i}{\partial (\ln v)} \right)_{n_1} \cdot d \ln v + \left( \frac{\partial \sum i n_i}{\partial n_1} \right)_v \cdot d n_1,$$

$$\text{also} \quad 0 = (- \sum i^2 n_i + \sum i n_i) d \ln v + \frac{1}{n_1} \sum i^2 n_i \cdot d n_1$$

oder

$$\frac{d n_1}{d (\ln v)} = n_1 \frac{\sum i^2 n_i - 1}{\sum i^2 n_i}. \quad (48)$$

Setzt man dies zusammen mit Gl. (47) und (46) in Gl. (45) ein, so bekommt man nach Zusammenfassung

$$\frac{d \sum n_i}{d (\ln v)} = \sum n_i - \frac{1}{\sum i^2 n_i}. \quad (49)$$

Die Behauptung (42) heißt nun:

$$\sum n_i \geq \frac{1}{\sum i^2 n_i}$$

oder da  $\sum i^2 n_i$  positiv ist, weil alle  $n_i$  positiv sein müssen:

$$\sum n_i \cdot \sum i^2 n_i \geq 1. \quad (50)$$

Da aber  $1 = \sum i n_i$  ist, kann man Gl. (50) auch auf die Form

$$\sum n_i \cdot \sum i^2 n_i \geq (\sum i n_i)^2$$

bringen. Durch diesen Kunstgriff wird es möglich, sowohl die linke Seite als auch die rechte als eine Doppelsumme zu schreiben, nämlich

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j n_i \cdot n_j (i^2 + j^2) \geq \sum_i \sum n_i \cdot n_j i j.$$

Die beiden Summen lassen sich zusammenfassen, so daß

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j n_i \cdot n_j \cdot (i^2 + j^2 - 2 i j) \geq 0$$

oder

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j n_i \cdot n_j \cdot (i - j)^2 \geq 0 \quad (51)$$

sein muß. In dieser Gleichung sind aber

$$\text{alle } n_i \geq 0$$

$$\text{alle } n_j \geq 0 \text{ und}$$

$$\text{alle } (i - j)^2 \geq 0.$$

Dann muß auch die Doppelsumme (51) aus diesen Ausdrücken größer oder mindestens gleich 0 sein. Damit ist die Behauptung (42) bewiesen. Die Steigung kann nicht negativ werden. Gl. (51) zeigt darüber hinaus, daß die Steigung von  $\sum n_i$  nur dann verschwindet, wenn alle  $n_i$  bis auf eines verschwinden. Dieser Fall tritt bei unendlich großem Volumen ein, wenn nur noch Einzelmoleküle vorhanden sind.

Damit ist gezeigt, daß das Minimum in Abb. 6 schon in einem Bereich liegt, in dem die hier durchgeführte Berechnung der Assoziation nicht mehr gilt. Man muß annehmen, daß in diesem Gebiet der Wirkungsbereich der Assoziationskräfte nicht mehr als relativ kurz aufgefaßt werden kann, so daß die Ansätze, die auf dieser Voraussetzung beruhen, zu unsinnigen Ergebnissen führen.

Die Feststellung, daß das Minimum der 400 °C-Isothermen in Abb. 6 außerhalb des durch die Assoziationsrechnung erfaßten Bereiches liegt, ist allerdings nur eine Angabe der Höchstgrenze, bis zu der die Rechnung gelten kann. Danach kann man hoffen, daß es gelingt, die Berechnung bis in die Nähe des kritischen Punktes auszudehnen, weil das Minimum bereits bei einem Volumen liegt, welches um den Faktor 0,8 kleiner ist als das kritische. Genauen Aufschluß über die Grenze, innerhalb der die Zustandsgleichung (40), also die hier gewählte Berechnung nach der Assoziationstheorie, widerspruchsfrei angewendet werden kann, werden spätere Rechnungen liefern.

Eine andere interessante Größe ist das Molekulargewicht  $M_m$ , das man in Gl. (40) an Stelle von  $M_1$  verwenden müßte, wenn man dort  $\sum n_i$  fortläßt. Man kann diese Größe als das durch Assoziation sich einstellende mittlere Molekulargewicht ansehen. Es ergibt sich zu

$$M_m = \frac{M_1}{\sum n_i},$$

worin  $M_1 = 18,016$  das Molekulargewicht von  $(\text{H}_2\text{O})_1$  ist. In Abb. 7 ist das so definierte mittlere Molekulargewicht als Funktion von  $\ln v$  für verschiedene

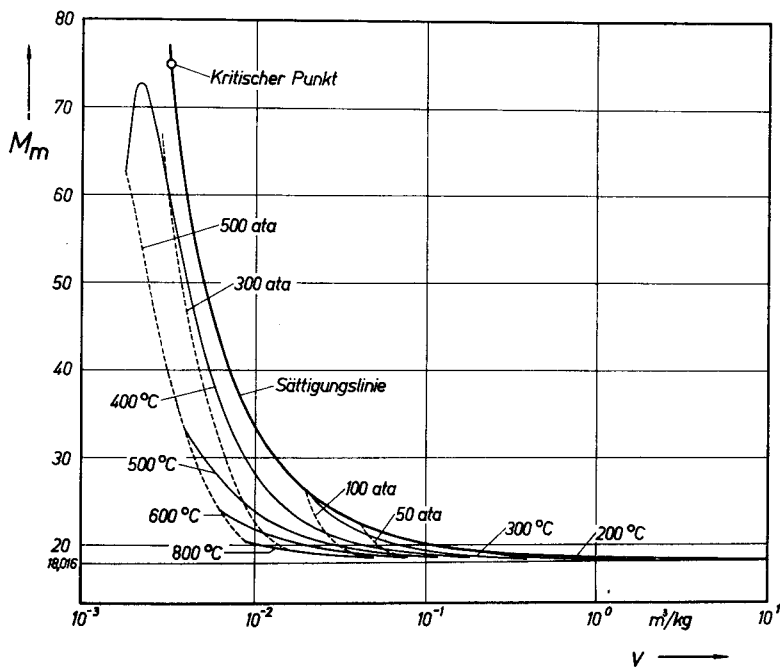


Abb. 7. Das mittlere Molekulargewicht des Wasserdampfes als Funktion des spezifischen Volumens für verschiedene Temperaturen und Drücke

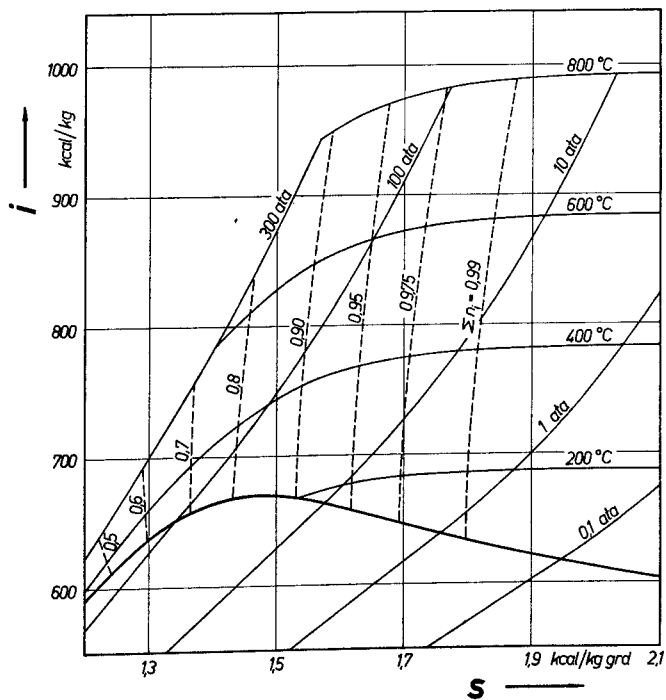


Abb. 8. Linien konstanter Assoziationsstärke in einem  $i$ ,  $s$ -Diagramm

Temperaturen und Drücke aufgetragen. Das Maximum der 400 °C-Isothermen bei  $v = 0,0022 \text{ m}^3/\text{kg}$  entspricht dem Minimum in Abb. 6.

Um die Stärke der Assoziation des Wasserdampfes in verschiedenen Zustandsbereichen weiter zu veranschaulichen, sind in Abb. 8 Linien mit konstantem Wert  $\sum n_i$  in ein übliches Mollier- $i, s$ -Diagramm eingezeichnet.

### b.) Anteil der verschiedenen Molekülanhäufungen an der Assoziation

Nachdem wir uns einen allgemeinen Überblick über die Stärke der Assoziation verschafft haben, interessiert vor allem die Frage, wieviel Moleküle jeweils zu Komplexen bestimmter Art assoziiert sind, also die Kenntnis der Molenbrüche  $n_i$  als Funktion von  $T$  und  $v$ . Man vermutet zunächst, daß die Ermittlung dieser Molenbrüche die Kenntnis der in Gl. (26) enthaltenen Temperaturfunktionen voraussetzt. Dazu müßte man genauere Aussagen über den Aufbau der Molekülhaufen machen, die es erlauben würden,  $C_i$  nach Gl. (22) zu berechnen.

Indessen gelang es, wie schon angedeutet, die Molenbrüche  $n_i$  als Funktion von  $T$  und  $v$  zu bestimmen, ohne daß die Temperaturfunktionen  $C_i$  bekannt waren. Wir benötigen dazu, wie sich zeigen wird, nur die Feststellung, daß die Ausdrücke  $C_i$  reine Temperaturfunktionen, also unabhängig vom Volumen sind. Hieraus folgt die wichtige Aussage, daß die auf diese Weise ermittelten Molenbrüche  $n_i$  ohne eine besondere Annahme über die Struktur der Molekülhaufen gelten. Wir werden später versuchen, aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf die Struktur der Molekülhaufen zu ziehen.

Zur Ermittlung der Molenbrüche  $n_i$  schreiben wir folgendes zunächst trivial erscheinende Gleichungssystem hin:

$$\begin{aligned}\sum n_i &= n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_m \\ \sum^i n_i &= n_1 + 2 n_2 + 3 n_3 + \dots + m n_m \\ \sum^{i^2} n_i &= n_1 + 2^2 n_2 + 3^2 n_3 + \dots + m^2 n_m \\ &\dots\dots\dots \\ \sum^{i^m} n_i &= n_1 + 2^m n_2 + 3^m n_3 + \dots + m^m n_m.\end{aligned}\tag{52}$$

Diese Identitäten kann man als ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der  $m$  Unbekannten  $n_1$  bis  $n_m$  auffassen, wenn es gelingt, die linken Seiten auf irgendeine Weise zu berechnen. Die linken Seiten der beiden ersten Gleichungen des Systems sind schon bekannt.  $\sum n_i$  wurde bereits nach Gl. (41) als Funktion von Temperatur und spezifischem Volumen berechnet. Außerdem ist

$$\sum^i n_i = 1.$$

Auch die Größe  $\sum^{i^2} n_i$ , die in der dritten Zeile des Gleichungssystems (52) steht, ist uns schon begegnet. Sie erschien bei der Berechnung der Ableitung von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$  in Gl. (49). Löst man diese Gleichung nach  $\sum^{i^2} n_i$  auf, so erhält man:

$$\sum i^2 n_i = \frac{1}{\sum n_i - \frac{d \sum n_i}{d(\ln v)}}. \quad (53)$$

Da bei bekanntem  $\sum n_i$  auch  $d \sum n_i / d(\ln v)$  grundsätzlich berechenbar ist, läßt sich nun auch  $\sum i^2 n_i$  als Funktion von  $T$  und  $v$  angeben.

Auf ganz ähnliche Weise kann man die übrigen noch unbekannten Größen bestimmen. Dazu läßt sich eine Rekursionsformel finden, die sich aus der Ableitung von  $\sum i^k n_i$  nach  $\ln v$  bei konstanter Temperatur ergibt. Man bildet aus dem totalen Differential von  $\sum i^k n_i$

$$\frac{d(\sum i^k n_i)}{d(\ln v)} = \left( \frac{\partial \sum i^k n_i}{\partial(\ln v)} \right)_{n_1} + \left( \frac{\partial \sum i^k n_i}{\partial n_1} \right)_v \frac{dn_1}{d(\ln v)}. \quad (54)$$

Indem wir für  $n_i$  die Gl. (26) einsetzen und beachten, daß die Funktion  $C_i$  unabhängig vom spezifischen Volumen ist, bekommen wir für die partielle Ableitung von  $\sum i^k n_i$  nach  $\ln v$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \sum i^k n_i}{\partial(\ln v)} \right)_{n_1} &= \frac{\partial}{\partial(\ln v)} \left( \sum i^k \cdot C_i \cdot \frac{n_1^i}{v^{i-1}} \right)_{n_1} \\ &= - \sum (i-1) i^k C_i \frac{n_1^i}{v^{i-1}} \\ &= - \sum i^{k+1} n_i + \sum i^k n_i \end{aligned} \quad (55)$$

und für die partielle Ableitung nach  $n_1$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \sum i^k n_i}{\partial n_1} \right)_v &= \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \sum i^k \cdot C_i \cdot \frac{n_1^i}{v^{i-1}} \right)_v \\ &= \frac{1}{n_1} \cdot \sum i^{k+1} \cdot n_i. \end{aligned} \quad (56)$$

Der Differentialquotient  $dn_1/d(\ln v)$  in Gl. (54) ist schon nach Gl. (48) bekannt. Setzt man diese Gleichungen zusammen mit Gl. (55) und (56) in Gl. (54) ein, so erhält man

$$\frac{d(\sum i^k n_i)}{d(\ln v)} = \sum i^k n_i - \frac{\sum i^{k+1} n_i}{\sum i^2 n_i}$$

oder

$$\sum i^{k+1} n_i = \sum i^2 n_i \left( \sum i^k n_i - \frac{d(\sum i^k n_i)}{d(\ln v)} \right). \quad (57)$$

Mit dieser Rekursionsformel kann man den Ausdruck  $\sum i^{k+1} n_i$  der  $(k+1)$ ten Zeile des Gleichungssystems (52) berechnen, wenn  $\sum i^k n_i$  der vorhergehenden Zeile als Funktion von  $T$  und  $v$  und damit auch  $d \sum i^k n_i / d(\ln v)$  bekannt sind. Da für  $k=2$  die gesuchte Funktion schon nach Gl. (53) ermittelt ist, lassen sich fortlaufend für jede Zeile des Gleichungssystems die linken Seiten als Funktion des spezifischen Volumens und der Temperatur angeben. Wir

sind in der Lage, das Gleichungssystem (52) zu lösen und damit die Molenbrüche  $n_i$  als Funktion von  $v$  und  $T$  zu errechnen.

Bei der praktischen Durchführung dieser Rechnung ist noch einiges zu beachten. Die Bestimmung von  $\sum i^2 n_i$  nach Gl. (53) erfordert die Kenntnis der ersten Ableitung von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$ , die Berechnung von  $\sum i^3 n_i$  nach Gl. (57) erfordert die erste Ableitung von  $\sum i^2 n_i$  nach  $\ln v$ , also die zweite Ableitung von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$  usw. Allgemein läßt sich feststellen, daß die Berechnung von  $\sum i^k n_i$  die Kenntnis der  $(k - 1)$ ten Ableitung von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$  sowie aller niedrigeren Ableitungen voraussetzt.  $\sum n_i$  wurde nach Gl. (41) aus Werten der VDI-Wasserdampf tafeln punktweise berechnet. So hohe Ableitungen, wie sie hier zur Lösung des linearen Gleichungssystems (52) benötigt werden, lassen sich tabellarisch nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit bilden. Deswegen wurden die nach Gl. (41) ermittelten Werte von  $\sum n_i$  für jede Temperatur, für die die Molenbrüche  $n_i$  bestimmt werden sollten, mit Hilfe einer Funktion folgender Art ausgeglichen:

$$\sum n_i = 1 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \dots + \frac{a_e}{v^e}, \quad (58)$$

mit der sich die Werte aus Gl. (41) sehr gut wiedergeben ließen. Die Rechnung wurde wie alle folgenden mit Hilfe einer elektronischen Datenverarbeitungs-  
maschine vom Typ IBM 650 durchgeführt. Die Abweichungen der ausgeglichenen Werte von den aus den VDI-Wasserdampf tafeln berechneten liegen im allgemeinen unter  $0,5\%$ . Unterschiede bis  $1,5\%$  treten bei 100 ata auf. Hier enthalten die VDI-Wasserdampf tafeln eine Nahtstelle, an der die aus der Kochschen Zustandsgleichung [21] ermittelten Werte mit denen zusammentreffen, die aus der russischen Dampf tafel übernommen wurden (s. auch H. Hotes [10]).

Gl. (58) gestattet in einfacher Weise, die Ableitungen  $\frac{d^{(k)} \sum n_i}{(d \ln v)^k}$  für beliebig

große Werte  $k$  zu bilden. Natürlich werden trotzdem die Ableitungen um so ungenauer, je höher ihre Ordnung ist, da Gl. (58) nur eine Näherungsgleichung ist. Diesem Mangel ist auf keine Weise abzuhelpen, da es eine exakte Zustandsgleichung für das Verhalten des Wasserdampfes nicht gibt. Nur eine solche exakte Gleichung würde beliebig hohe Ableitungen genau wiedergeben.

Im wesentlichen aus technischen Gründen, weil nämlich die in der Rechenmaschine IBM 650 verwendeten Lochkarten 8 Worte enthalten, wurde die Anzahl der Gleichungen im Gleichungssystem (52) auf 8 festgelegt. Die höchste Ableitung, die dann benötigt wird, ist die 7. Ableitung von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$ . Diese dürfte schon so ungenau sein, daß es keinen Sinn hat, zu noch höheren Ableitungen überzugehen. Indessen brauchen wir uns, wie sich nachher zeigen wird, hierüber nicht allzu viele Gedanken zu machen, da einerseits die Grenze, bis zu der man die Berechnung durchführen kann, sich später von selber ergibt und es andererseits möglich ist, trotz der Beschränkung auf 8 Gleichungen praktisch die Anzahlen beliebig vieler Molekülkomplexe zu ermitteln.

Zunächst erlaubt das Gleichungssystem (52) mit 8 Gleichungen nur die Berechnung 8 verschiedener Molenbrüche  $n_i$ , also von  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_8$ , als



Funktionen von  $v$  und  $T$ . Diese Berechnung wurde für die in den Tafeln 4 bis 14 angegebenen Temperaturen durchgeführt. Isothermen über  $600^\circ\text{C}$  wurden dabei nicht untersucht, weil in den VDI-Wasserdampf Tafeln die Zustandswerte im Bereich über  $600^\circ\text{C}$  im wesentlichen durch eine Extrapolation der Kochschen Zustandsgleichung bestimmt wurden und nur wenig durch Meßwerte belegt sind. Außerdem müssen wir nach Überlegungen des Abschnittes III.2. im Bereich hoher Temperaturen mit Fehlern bei der Abschätzung des Einflusses der v. d. Waalsschen Kräfte rechnen.

Sind für einen Punkt die Molenbrüche  $n_1$  bis  $n_8$  bekannt, so lassen sich daraus auch die in Gl. (26) enthaltenen Temperaturfunktionen  $C_2$  bis  $C_8$  berechnen. Es gilt:

$$C_i = n_i \frac{v^{i-1}}{n_1^i}. \quad (59)$$

Diese Funktionen bieten eine gute Kontrolle für die Richtigkeit der hier durchgeführten Rechnungen nach der Assoziationstheorie. Die darin enthaltenen Ansätze werden bestätigt, wenn die Funktionen  $C_i$  sich nach Gl. (59) als tatsächlich reine Temperaturfunktionen, d. h. als unabhängig vom spezifischen Volumen ergeben. Dies ist innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit der Fall. In Abb. 9 sind z. B. für  $400^\circ\text{C}$  die so ermittelten Temperaturfunktionen  $C_2$ ,  $\sqrt[3]{C_3}$ , und  $\sqrt[4]{C_4}$  als Funktion von  $v$  in doppeltlogarithmischem Maßstab eingetragen.

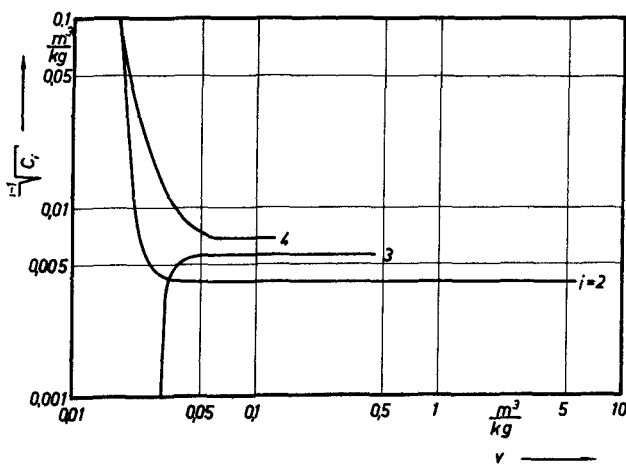


Abb. 9. Die Abhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für  $400^\circ\text{C}$

Die Wurzeln  $\sqrt[i-1]{C_i}$  wurden an Stelle der ursprünglichen Funktionen  $C_i$  eingetragen, um eine bessere gemeinsame Darstellung zu ermöglichen. Die Ausdrücke  $\sqrt[i-1]{C_i}$  liegen für alle  $i$  in der gleichen Größenordnung und haben die gleiche Dimension. Abb. 9 zeigt, daß die Funktionen  $C_i$  für große Volumina praktisch unabhängig vom Volumen sind. Von  $v \approx 0,06 \text{ m}^3/\text{kg}$  an ändern sie

sich mit abnehmendem  $v$  plötzlich sehr stark. Dieses Verhalten kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Zunächst könnte man vermuten, daß bei  $v = 0,06 \text{ m}^3/\text{kg}$  schon die Grenze für eine Berechnung nach der Assoziations-theorie erreicht ist. Indessen ist dies nicht der Fall. Der Grund für das plötzliche Abweichen der Temperaturfunktionen vom waagerechten Verlauf ist die Ungenauigkeit der höheren Ableitungen von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$ , die im linearen Gleichungssystem (52) ab  $v = 0,06 \text{ m}^3/\text{kg}$  offensichtlich an Bedeutung gewinnen. Dazu muß man wissen, daß die Molenbrüche  $n_i$  sich bei der Lösung des Gleichungssystems (52) aus der Differenz großer Zahlen ergeben und demnach empfindlich gegen kleine Ungenauigkeiten sind, wie sie die höheren Ableitungen enthalten. Daß diese Überlegungen richtig sind, zeigt die weitere Rechnung, durch die es gelingt, in das Gebiet kleiner spezifischer Volumina vorzudringen.

Dazu führen wir die Größen  $C_2$  und  $C_3$ , die sich aus der bisherigen Rechnung eindeutig ergeben haben, mit Hilfe der Gl. (26) in das Gleichungssystem (52) ein und ersetzen damit die Unbekannten  $n_2$  und  $n_3$  durch die ohnehin vorhandene Unbekannte  $n_1$ . Das Gleichungssystem (52) nimmt die Form an:

$$\begin{aligned}\sum n_i &= n_1 + \frac{C_2}{v} n_1^2 + \frac{C_3}{v^2} n_1^3 + n_4 + n_5 + \dots + n_m \\ \sum i n_i &= n_1 + 2 \frac{C_2}{v} n_1^2 + 3 \frac{C_3}{v^2} n_1^3 + 4 n_4 + 5 n_5 + \dots + m n_m \quad (60) \\ &\dots\dots\dots \\ \sum i^m n_i &= n_1 + 2^m \frac{C_2}{v} n_1^2 + 3^m \frac{C_3}{v^2} n_1^3 + 4^m n_4 + 5^m n_5 + \dots + m^m n_m.\end{aligned}$$

Es hat sich dabei in ein Gleichungssystem verwandelt, welches die Unbekannte  $n_1$  in nichtlinearer Form enthält. Die Lösung gelingt relativ leicht, indem man die linearen Unbekannten  $n_4$  bis  $n_m$  eliminiert und eine nichtlineare Gleichung zur Bestimmung von  $n_1$  behält. Diese läßt sich mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine iterativ lösen. Führt man das nun bekannte  $n_1$  wieder in das Gleichungssystem (60) ein, so wird dieses wieder zu einem linearen Gleichungssystem für die Größen  $n_4, n_5$  usw.

Im Gleichungssystem (60) werden die ungenauen höheren Ableitungen von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$  erst für die Ermittlung der Molenbrüche der größeren Komplexe bedeutend. Würden wir uns z. B. auf die ersten drei Gleichungen des Systems mit  $m = 5$  beschränken, so benötigen wir für die Berechnung von  $n_1, n_4$  und  $n_5$  nur für  $\sum i^2 n_i$  die erste Ableitung von  $\sum n_i$  nach  $\ln v$ . Deswegen gelingt es nun, in Bereiche vorzudringen, in denen die Molenbrüche  $n_4, n_5$  usw. Bedeutung erlangen, und damit die vorher festgestellte Grenze des spezifischen Volumens zu überschreiten. Die Kontrolle mit Hilfe der Gl. (26) ergibt, daß die Größen  $C_4, C_5$  usw., die sich nun errechnen lassen, ihren Wert bis zu einer neuen Grenze unverändert beibehalten, an der der Verlauf der Kurven sich ebenso plötzlich ändert, wie es in Abb. 9 für  $C_2, C_3$  und  $C_4$  dargestellt ist. Auch diese Grenze läßt sich überschreiten, wenn wir nun zusätzlich zu  $C_2$  und  $C_3$  auch  $C_4, C_5$  und  $C_6$  nach Gl. (26) in das Gleichungssystem (60) einführen. Wenden

wir dieses Verfahren fortlaufend an, so gelangen wir schließlich an eine Grenze, die auf keine Weise mehr zu überschreiten ist. Im Falle der 400 °C-Isothermen tritt dies bei  $v = 0,00425 \text{ m}^3/\text{kg}$  ein, also bei dem 1,3fachen des kritischen spezifischen Volumens.

Die Rechnung zeigt, daß bei sehr kleinem spezifischen Volumen Molekülhaufen mit berücksichtigt werden müssen, die aus etwa 120  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen bestehen. Es ist weder interessant noch praktisch möglich, die Anzahlen aller dieser Molekülhaufen zu bestimmen. Dies würde für jede Temperatur die Ermittlung von 119 Größen  $C_i$  erfordern. Statt dessen wurden unter den vielen möglichen Molekülhaufen einige herausgegriffen, die man sich als stellvertretend für einen Bereich ungefähr gleich großer Molekülkomplexe vorzustellen hat. Auf diese Weise wurden die Anteile der Molekülhaufen bestimmt, die aus 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 18, 30, 60 und 120  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen bestehen. Die Anteile, die sich dabei z. B. für die Molekülhaufen aus 12  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülhaufen ergaben, umfassen in Wirklichkeit die Molekülhaufen aus ungefähr 10 bis 15 Molekülen.

Die Abb. 10 bis 16 verdeutlichen den eben geschilderten Rechengang für einige Temperaturen und zeigen, wie gut die Größen  $C_i$  sich in den verschiedenen Bereichen als unabhängig vom spezifischen Volumen ergaben. Wir betrachten als Beispiel Abb. 14, in dem der Verlauf der Größen  $\sqrt[t-1]{C_i}$  als Funktion von  $v$  für 400 °C in doppeltlogarithmischem Maßstab eingetragen ist.

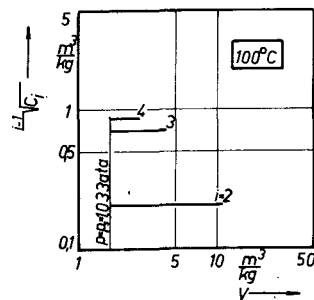


Abb. 10. Darstellung der Unabhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für 100 °C

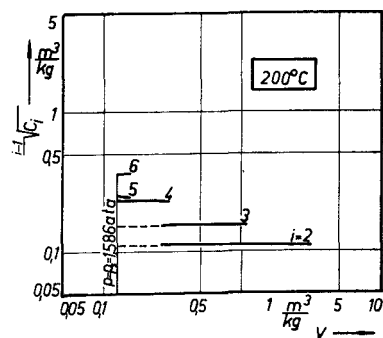


Abb. 11. Darstellung der Unabhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für 200 °C

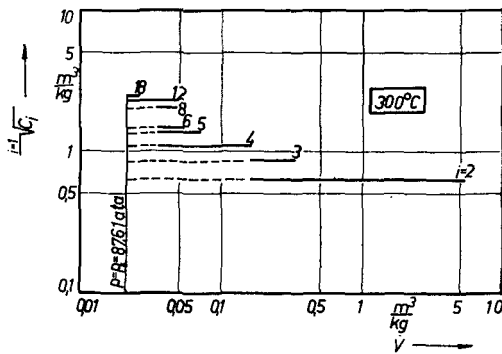


Abb. 12. Darstellung der Unabhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für 300 °C

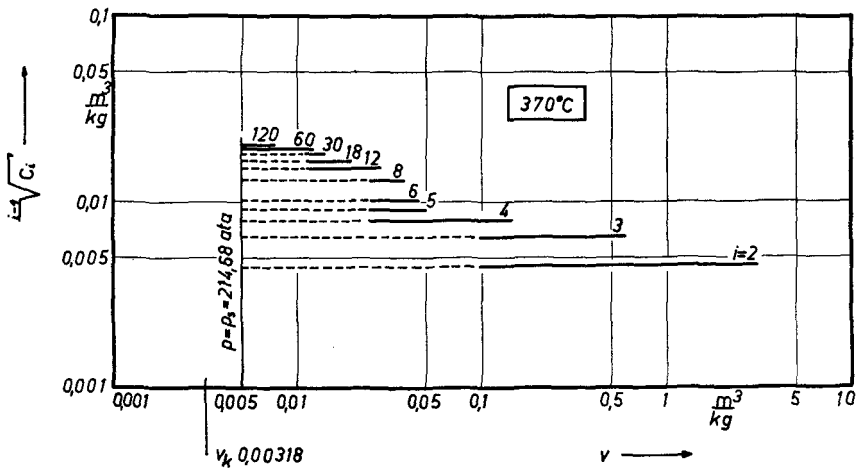


Abb. 13. Darstellung der Unabhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für 370 °C

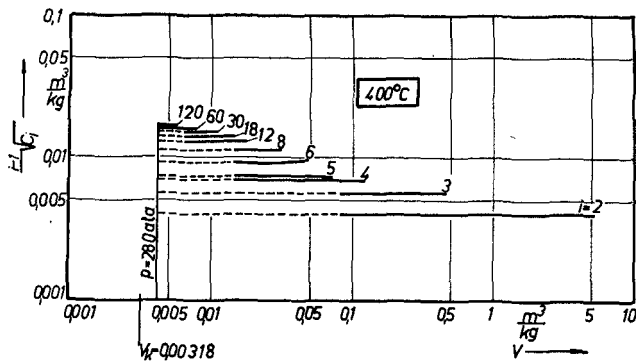


Abb. 14. Darstellung der Unabhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für 400 °C

Abb. 15. Darstellung der Unabhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für 500 °C

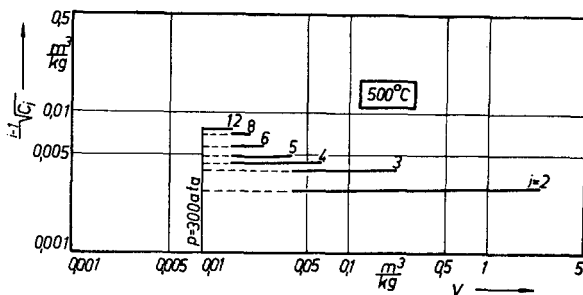
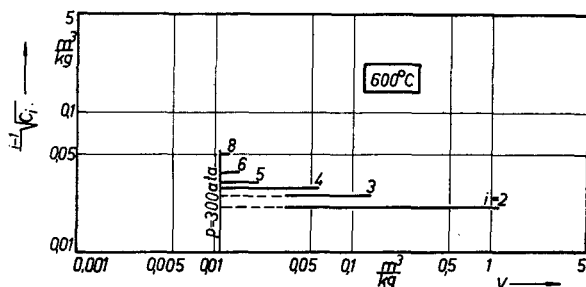


Abb. 16. Darstellung der Unabhängigkeit der Temperaturfunktionen  $C_i$  vom spezifischen Volumen für 600 °C



Wie in Abb. 9 sind die Wurzeln  $\sqrt[t-1]{C_i}$  an Stelle der Funktionen  $C_i$  wiedergegeben, um eine bessere gemeinsame Darstellung zu ermöglichen. Von großen Volumen ausgehend treten bei der Lösung des Gleichungssystems (52) zunächst Komplexe aus 2  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen auf, für die sich unabhängig vom Volumen der in Abb. 14 eingetragene Wert  $C_2$  ergibt. Bei kleinerem Volumen treten Molekülhäufen aus 3 und 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen hinzu, für die Größen  $C_3$  und  $C_4$  errechnet wurden. Bis  $v = 0,06 \text{ m}^3/\text{kg}$  stimmt Abb. 14 mit Abb. 9 überein. An dieser Stelle beginnen, wie Abb. 9 zeigt, die Größen  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$  vom waagerechten Verlauf abzuweichen. Im nächsten Berechnungsabschnitt wurden  $C_2$  und  $C_3$  als gegebene Größen eingeführt. Sie sind, um dies anzudeuten, von der Grenze  $v = 0,08 \text{ m}^3/\text{kg}$  an gestrichelt gezeichnet. Aus Gl. (60) ließen sich dann  $n_4$ ,  $n_5$ ,  $n_6$ ,  $n_8$  und  $n_{12}$  und daraus die zugehörigen Werte  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  und  $C_{12}$  berechnen, die in Abb. 14 wiedergegeben sind. Abgesehen von kleinen Schwankungen, die  $C_5$  und  $C_6$  zu Beginn zeigen, ergeben sich auch hierfür sehr gut konstante Werte. Insbesondere behält  $C_4$  den gleichen Betrag, der sich schon für den ersten Berechnungsabschnitt ergab. Bei  $v = 0,015 \text{ m}^3/\text{kg}$  wird eine neue Grenze erreicht, die sich überschreiten läßt, wenn wir für den nächsten Abschnitt zusätzlich zu  $C_2$  und  $C_3$  auch  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  und  $C_8$  als gegeben betrachten. Die Werte sind in Abb. 14 gestrichelt eingezeichnet. Nun können  $C_{12}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{30}$  und  $C_{60}$  berechnet werden. Ein vierter Abschnitt beginnt bei  $v = 0,0065 \text{ m}^3/\text{kg}$ , in dem alle Größen außer  $C_{60}$  und  $C_{120}$  als bekannt in das Gleichungssystem (60) eingeführt sind. Dieser Abschnitt endet bei  $v = 0,00425 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Jeder Versuch, zu noch kleinerem spezifischen Volumen vorzudringen, führt zu unsinnigen Ergebnissen.

Man muß daraus den Schluß ziehen, daß für 400 °C an dieser Stelle die Grenze für eine Berechnung nach der Assoziationstheorie, welche die in diese Arbeit eingeführten Annahmen enthält, erreicht ist.

Die wesentlichste Annahme war die, daß der Wirkungsbereich der Assoziationskräfte klein ist im Vergleich zum mittleren Abstand der nicht assoziiert gedachten H<sub>2</sub>O-Moleküle. Diese Voraussetzung ist offensichtlich bei 400 °C und  $v \approx 0,00425 \text{ m}^3/\text{kg}$  nicht mehr erfüllt. Bei 500 °C und 600 °C ergeben sich, wie die Abb. 15 und 16 zeigen, ganz ähnliche Verhältnisse. Hier bricht die Rechnung bei 300 ata ab, weil sich beim Versuch, zu höherem Druck vorzudringen, Schwierigkeiten ergaben. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß in den VDI-Wasserdampfatafeln in den Bereich über 300 ata z. T. durch andere als die Kochsche Zustandsgleichung extrapoliert wurde. Dadurch ergeben sich beim Übergang Unstimmigkeiten in den Ableitungen der Isothermen. Diese Ableitungen haben nach dem oben erläuterten einen großen Einfluß bei der Bestimmung der Molenbrüche  $n_i$ . Für 100 °C, 200 °C, 300 °C und 370 °C erstreckt sich der Gültigkeitsbereich bis zur Grenzkurve.

Einen anschaulichen Eindruck vom Gültigkeitsbereich der hier durchgeführten Berechnungen vermittelt Abb. 17, in dem dieser Bereich durch starke Linien

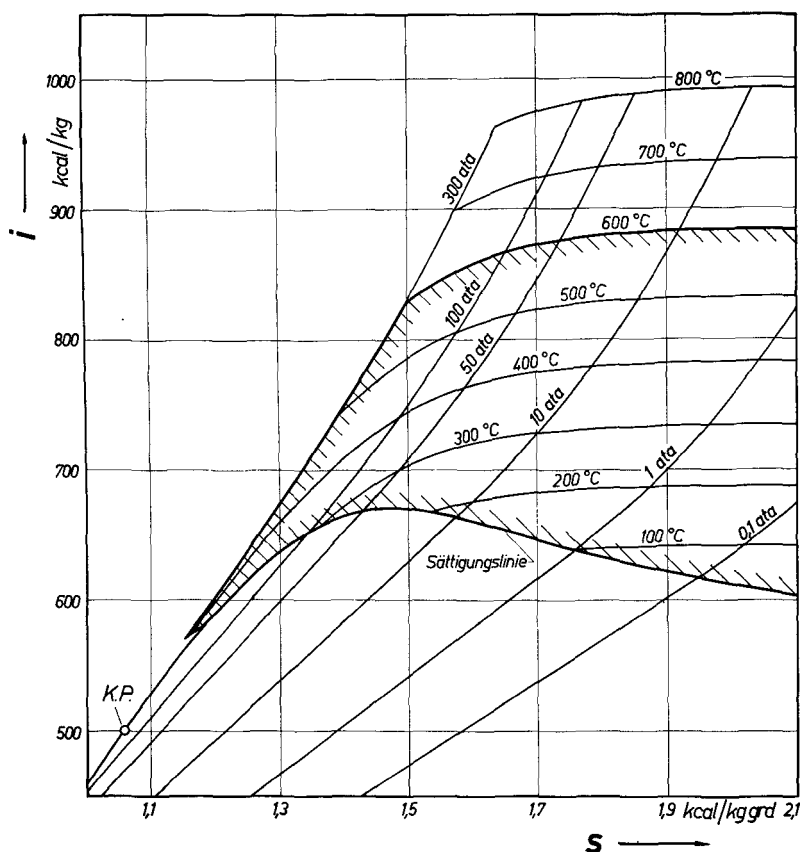


Abb. 17. Der Gültigkeitsbereich der Berechnungen der Assoziation in einem  $i, s$ -Diagramm

eingegrenzt und durch Schraffur hervorgehoben ist. Das Bild zeigt, daß es gelang, die Berechnungen bis in die Nähe des kritischen Punktes auszudehnen. Die nächste Umgebung allerdings konnte nicht erfaßt werden, weil in diesem Bereich offensichtlich die Reichweite der Assoziationskräfte nicht mehr als klein angesehen werden kann. Die Beschränkung der Rechnung auf Temperaturen von höchstens 600 °C wurde auf S. 40 schon erörtert.

Der Zweck der vorhandenen Rechnungen war nicht, die Temperaturfunktionen  $C_i$ , welche uns später noch interessieren werden, zu ermitteln. Es sollten vielmehr die Anteile der verschiedenen Molekülhaufen berechnet werden. Die Temperaturfunktionen  $C_i$  dienen in diesem Zusammenhang nur als Kontrollgrößen.

Die Anteile der Molekülhaufen, die sich bei der oben beschriebenen Rechnung ergaben, zeigen für verschiedene Temperaturen die Abb. 18 bis 24.

Darin ist als Funktion des Druckes angegeben, welcher Bruchteil der insgesamt in einem bestimmten Volumen vorhandenen  $H_2O$ -Moleküle als Einzelmoleküle enthalten ist, welcher Bruchteil zu Doppelmolekülen, welcher zu Gruppen aus drei Molekülen assoziiert ist usw. Die einzelnen Beträge sind nicht von der Abszisse aus, sondern übereinander aufgetragen, so daß die Summe stets 1 ergibt. Als Abszisse wurde der Druck gewählt, der gewöhnlich eine

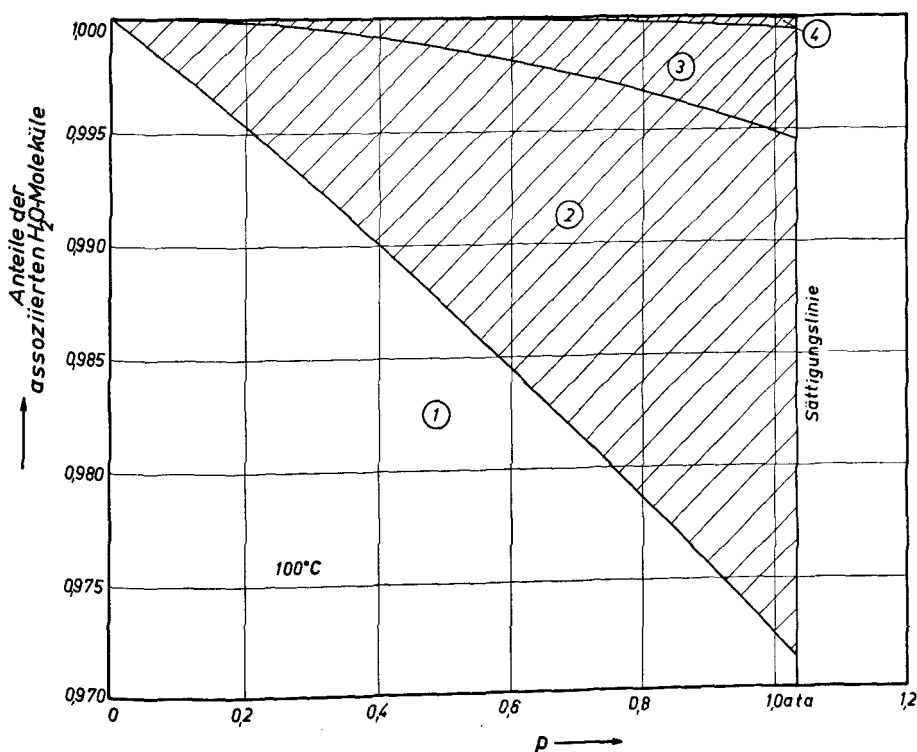


Abb. 18. Die Bruchteile der zu Komplexen aus  $i$  Molekülen (-i-) assoziierten Moleküle als Funktion des Druckes für 100 °C übereinander aufgetragen

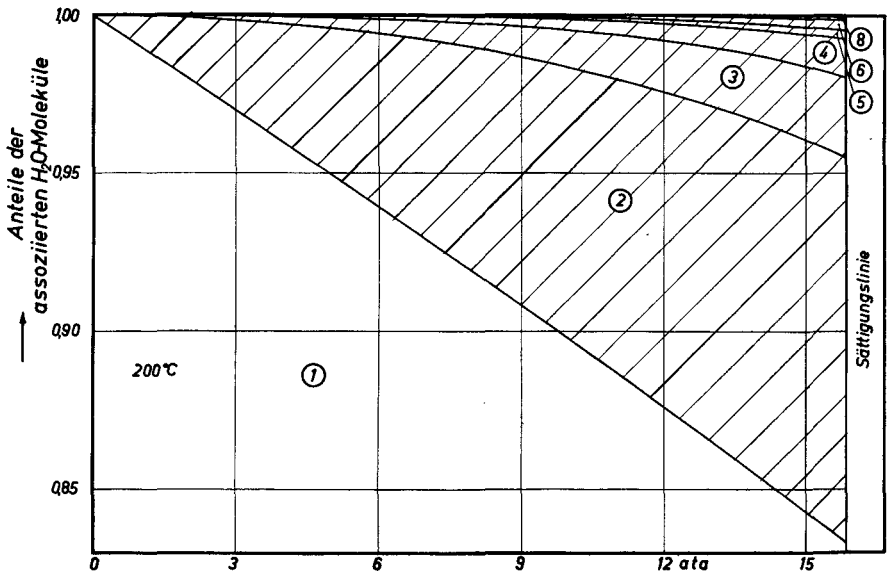


Abb. 19. Die Bruchteile der zu Komplexen aus  $i$  Molekülen (-i-) assoziierten Moleküle als Funktion des Druckes für 200 °C übereinander aufgetragen

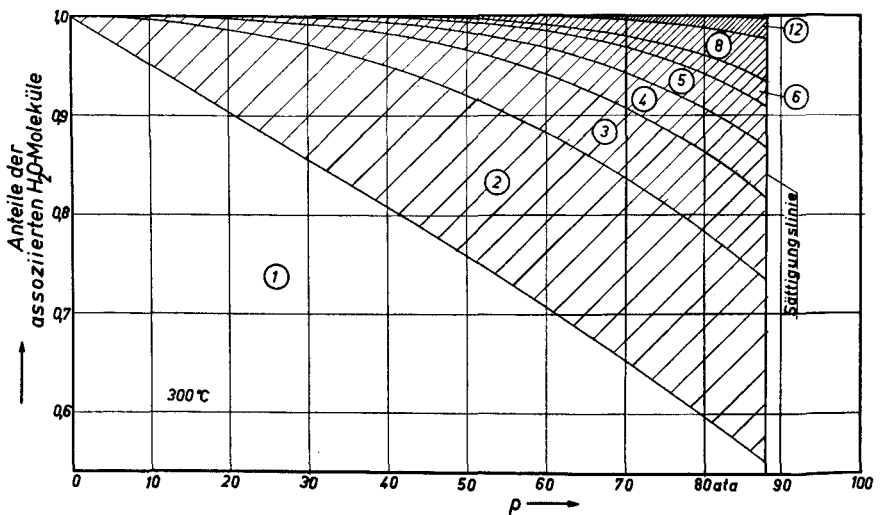


Abb. 20. Die Bruchteile der zu Komplexen aus  $i$  Molekülen (-i-) assoziierten Moleküle als Funktion des Druckes für 300 °C übereinander aufgetragen

anschaulichere Vorstellung über den Zustand des Wasserdampfes vermittelt als das spezifische Volumen.

Wir betrachten als Beispiel Abb. 22, in dem die Verhältnisse für 400 °C dargestellt sind. Von der Abszisse bis zur ersten Kurve ist der Bruchteil der nichtassoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle aufgetragen. Darüber folgt, weit schräg-



fiert, der Bruchteil der zu Doppelmolekülen assoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle. Daran schließt sich, enger schraffiert, der Bruchteil der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle an, die sich zu Dreiergruppen zusammengelagert haben usw. Die aus den Bildern ersichtliche Tendenz, daß die Anzahl der Einzelmoleküle mit zunehmendem Druck abnimmt, während gleichzeitig immer mehr größere Molekülhaufen entstehen, muß man von vornherein erwarten. Überraschend, und nicht ohne

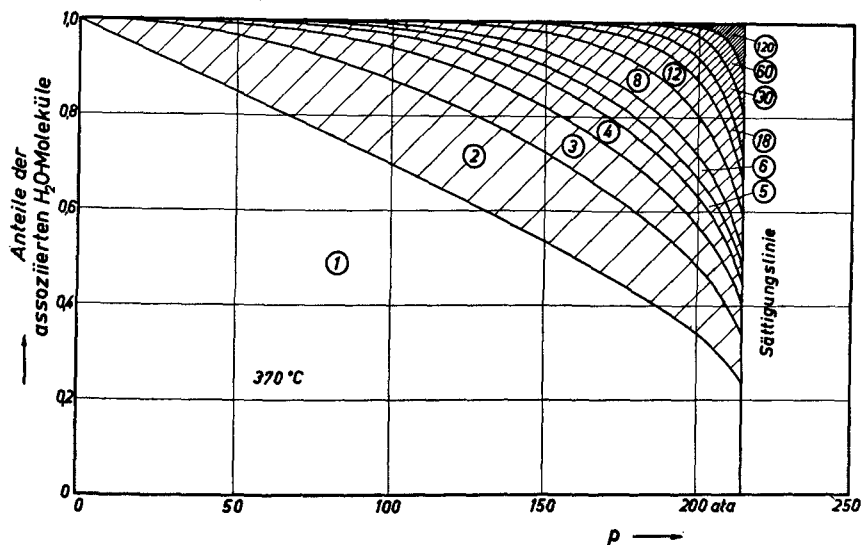


Abb. 21. Die Bruchteile der zu Komplexen aus  $i$  Molekülen ( $-i-$ ) assoziierten Moleküle als Funktion des Druckes für 370 °C übereinander aufgetragen

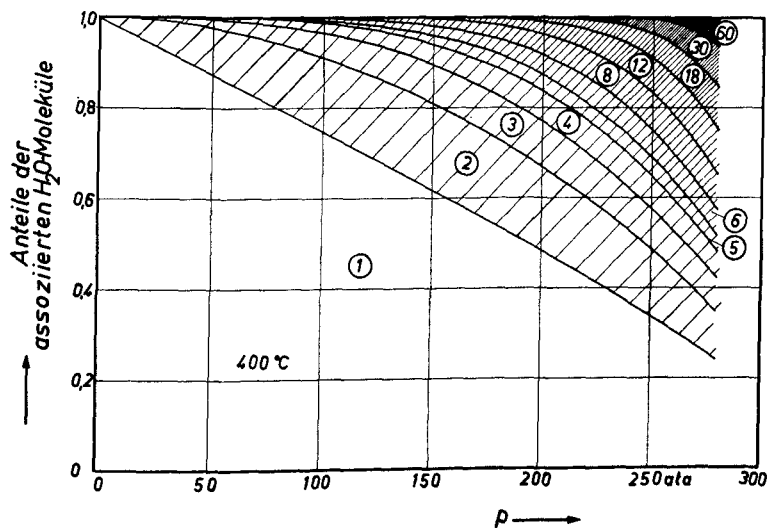


Abb. 22. Die Bruchteile der zu Komplexen aus  $i$  Molekülen ( $-i-$ ) assoziierten Moleküle als Funktion des Druckes für 400 °C übereinander aufgetragen

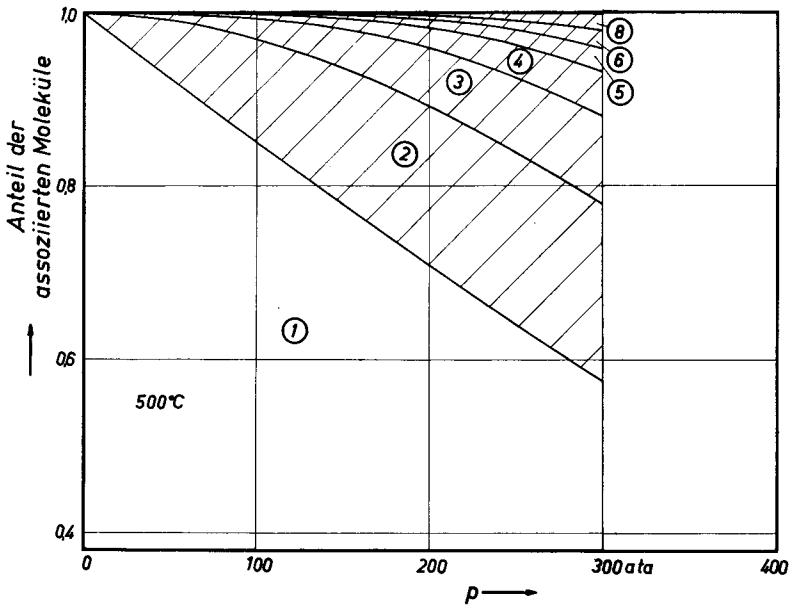


Abb. 23. Die Bruchteile der zu Komplexen aus  $i$  Molekülen (-/-) assoziierten Moleküle als Funktion des Druckes für 500 °C übereinander aufgetragen

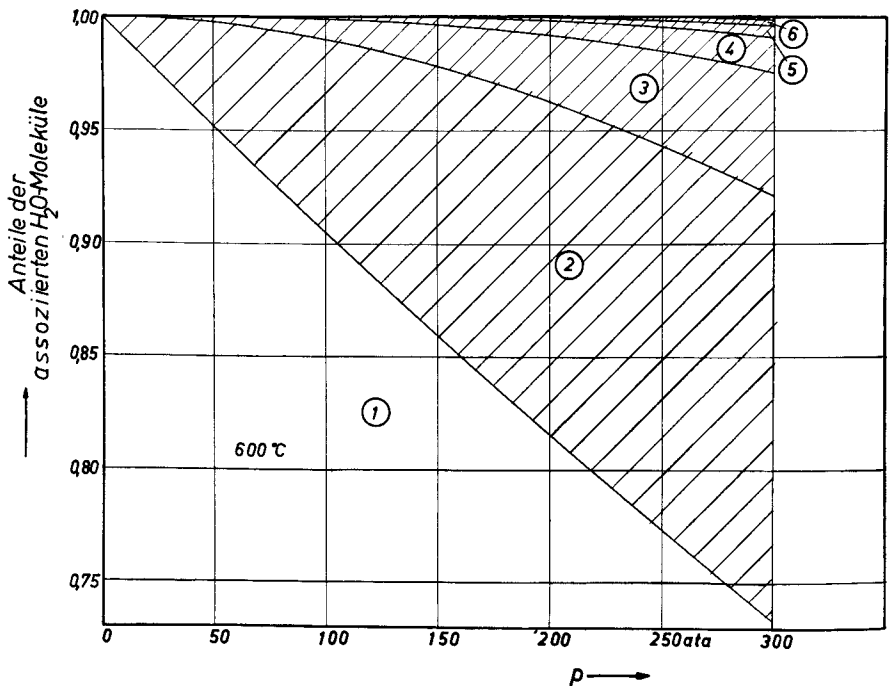


Abb. 24. Die Bruchteile der zu Komplexen aus  $i$  Molekülen (-/-) assoziierten Moleküle als Funktion des Druckes für 600 °C übereinander aufgetragen

weiteres vorherzusagen, ist jedoch die Größe der bei großem Druck vorhandenen Molekülkomplexe. Abb. 22 zeigt, daß hier Molekülkomplexe, welche aus ungefähr 60 Einzelmolekülen bestehen, schon in nennenswerten Anteilen auftreten. In der Rechnung waren auch Molekülhaufen aus 120  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen von Bedeutung; sie treten aber in Abb. 22 nicht in Erscheinung.

Den Betrachter mag auch überraschen, daß die Anzahl der zu Zweier-Gruppen assoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle bei ungefähr 160 ata einen Größtwert erreicht und von dort an mit zunehmendem Druck wieder absinkt. Die Erklärung ist einfach. Die Doppelmoleküle müssen von 160 ata an den größeren Molekülkomplexen Platz machen, wie es schon von Anfang an die Einzelmoleküle tun. Bei 280 ata brechen die Kurven ab. Auf höhere Drücke ließ sich bei 400 °C die Rechnung nicht ausdehnen, wie schon auf S. 50 ausführlich erläutert wurde.

Ein prinzipiell ähnliches Verhalten finden wir in den Abb. 18 bis 21 und 23 und 24 für die übrigen Temperaturen dargestellt. Man beachte, daß in einigen Bildern die Ordinate den Nullpunkt nicht enthält und sehr verschiedene Maßstäbe hat. Bei 100 °C beträgt z. B. der Anteil der Einzelmoleküle auch an der Sättigungslinie noch 97,2 %. Besonders interessant ist Abb. 21, in dem die Verhältnisse für 370 °C eingezeichnet sind. Die Kurven reichen bis zur Sättigungslinie, also bis in große Nähe des kritischen Punktes. Hier treten auch Molekülhaufen aus 120 Einzelmolekülen in beträchtlicher Anzahl auf.

Mit den Abb. 18 bis 24 ist die erste der Fragen, die wir uns zu Beginn gestellt haben, beantwortet. Sie geben als Funktion des Druckes und der Temperatur an, in welcher Weise die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sich im Wasserdampf zu Molekülhaufen zusammenlagern. Wir benötigten zu dieser Berechnung einige Voraussetzungen. Die erste und wesentlichste war die, daß die Reichweite der Assoziationskräfte gering ist im Vergleich zum mittleren Molekülabstand. Diese Voraussetzung muß überhaupt für jede Berechnung nach der Assoziations-theorie gelten, stellt also keine Besonderheit der hier durchgeführten Betrachtungen dar. Eine zweite wichtige Annahme lag in der Art der Abschätzung des Anteils der v. d. Waalsschen Kräfte. Wir haben dabei festgestellt, daß diese Abschätzung hauptsächlich durch die Ergebnisse der Berechnung der Assoziation gerechtfertigt werden muß. Diese in den Abb. 10 bis 16 und 18 bis 24 dargestellten Ergebnisse entsprechen so eindeutig den Forderungen der Theorie, daß wir die Voraussetzungen, auf denen diese Berechnungen beruhten, als brauchbar ansehen können.

Wir müssen uns dazu vergegenwärtigen, daß die in den Abb. 10 bis 16 wiedergegebenen Temperaturfunktionen  $C_4$  keineswegs von vornherein aus mathematischen Gründen unabhängig vom Volumen werden mußten. Die Gl. (26), aus denen sie berechnet wurden, enthält z. B. das spezifische Volumen. Ebenso wäre es mathematisch möglich, daß einige der in den Abb. 18 bis 24 dargestellten Anteile der assoziierten Moleküle sich als negativ ergeben hätten. Ein solches Ergebnis hätte den der Theorie zugrunde liegenden Vorstellungen und damit der Theorie widersprochen.

Die bisherige Rechnung enthält keinerlei Voraussetzungen über die Art, in der die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sich in einem Molekülhaufen bewegen oder befestigt sind. Hierüber Aufschluß zu gewinnen, ist Aufgabe des nächsten Abschnitts.

## 6. Die Struktur der Molekülkomplexe

### a) Die Molekülkomplexe als Übermoleküle

Auf S. 31 traten zum ersten Male die Temperaturfunktionen  $C_i$  in Gl. (26) auf, wo sie eine Abkürzung für einen komplizierten Ausdruck bedeuten. Dieser enthält Größen, die sich auf die Struktur der Molekülkomplexe beziehen, und zwar war

$$C_i = N^{i-1} \exp \left[ \frac{i u_1 - u_i}{k T} + \frac{1}{k T} \int (i c_{v1} - c_{vi}) d T - \frac{1}{k} \int (i c_{v1} - c_{vi}) \frac{d T}{T} + i - 1 - \frac{i \gamma_1 - \gamma_i}{k} \right], \quad (61)$$

worin  $N$  die Zahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle in einem kg Wasserdampf bedeutet,

$u_i$  eine Integrationskonstante der inneren Energie,

$c_{vi}$  die spezifische Wärme der Komponente  $i$  im idealen Gaszustand

und  $\gamma_i$  eine Integrationskonstante ist.

Die Temperaturfunktionen  $C_i$  sind bei den Berechnungen des vorhergehenden Abschnittes sozusagen als Nebenprodukt und ohne daß wir an ihre physikalische Bedeutung dachten, aus den Anteilen der assoziierten Moleküle gewonnen worden.

Es entsteht nun die Frage, ob wir nicht, nachdem der Verlauf der Temperaturfunktionen  $C_i$  bekannt ist, in der Lage sind, mit Gl. (61) genaue Aussagen über den Aufbau der einzelnen Molekülhaufen zu machen. Darauf ist zu antworten, daß jede der in Gl. (61) unbekannten Größen durch eine so große Zahl von Eigenschaften des Molekülkomplexes bestimmt ist, daß wir allein aus dem Verlauf der Funktionen  $C_i$  diese Eigenschaften nicht bestimmen können. Vor allem  $c_{vi}$  ist eine bisher völlig unbekannte Funktion der Temperatur.

Wir müssen vielmehr den umgekehrten Weg gehen und untersuchen, ob bestimmte plausible Annahmen über den Aufbau der Molekülhaufen mit dem Verlauf der Funktionen  $C_i$  verträglich sind. Gl. (61) enthält als Unbekannte die Größen  $\gamma_i$ ,  $u_i$  und  $c_{vi}$ . Die Konstanten  $\gamma_i$  wurden bei der Berechnung der Entropie des idealen Gases als Integrationskonstanten eingeführt. Wir benötigen hier nur die Feststellung, daß alle  $\gamma_i$  unabhängig vom spezifischen Volumen und von der Temperatur sind. Die Integrationskonstante  $u_i$  kann man als die potentielle Energie eines Komplexes aus  $i$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen ansehen. In Gl. (61) interessiert die Differenz  $i u_1 - u_i$ , also die Differenz zwischen der potentiellen Energie von  $i$  Einzelmolekülen und der potentiellen Energie eines Komplexes aus  $i$  Molekülen. Diese Differenz ist gleich der bei der Bildung des Molekülhaufens frei werdenden Energie, der Bindungsenergie. Bezeichnen wir diese für den Komplex  $i$  mit  $w_i$ , so ist

$$w_i = i u_1 - u_i.$$

Die Größe  $w_i/k$ , welche die Einheit einer absoluten Temperatur hat, soll im folgenden mit  $T_{Bi}$  bezeichnet werden, so daß wir schreiben können:

$$\frac{i u_1 - u_i}{k} = T_{Bi}. \quad (62)$$

Die Angabe der Bindungsenergie durch  $T_{Bi}$ , also in einer Temperatureinheit, ist nicht nur einfach, sondern auch anschaulich, weil sie einen unmittelbaren Vergleich mit der durchschnittlichen kinetischen Energie der Komplexe gestattet, die  $3/2 k T$  beträgt.

Die Lösung der beiden in Gl. (61) auftretenden Integrale, in denen die spezifischen Wärmen enthalten sind, wird nur dadurch möglich, daß wir einige Annahmen über den Aufbau der Molekülkomplexe und die darin wirkenden Kräfte machen, und zwar sollen es die folgenden vier sein.

1. Die Molekülkomplexe haben eine feste Struktur. Jedes Molekül hat in einem bestehenden Komplex einen eindeutigen Platz. Wir können nach dieser Annahme einen Molekülhaufen auch als Übermolekül bezeichnen.
2. Die  $H_2O$ -Moleküle führen innerhalb eines Molekülhaufens keine Rotationen oder Rotationsschwingungen aus, mögliche Rotationsschwingungen sind nicht erregt.
3. Die Bindungskräfte, mit denen die Moleküle an den Komplex gebunden sind, sind klein gegen die atomaren Bindungskräfte.
4. Sämtliche Schwingungen, welche die Moleküle im Komplex gegeneinander ausführen können, sind voll erregt, d. h. ihre charakteristischen Temperaturen sind niedrig.

Durch diese 4 Annahmen werden zum ersten Male bestimmte Vorstellungen über die Struktur der Komplexe geschaffen, was in der vorhergehenden Rechnung nicht notwendig war. Die bisherigen Ergebnisse werden also durch die Überlegungen dieses Abschnittes nicht berührt.

Die 3. und 4. Annahme wird sich am Ende der Berechnung nachprüfen lassen. Für die 1. und 2. Annahme lassen sich weiter keine Argumente anführen, als daß sie das beobachtete Verhalten des Wasserdampfes, wie sich später zeigen wird, gut darstellen.

Wir wollen nun versuchen, mit den vier geschilderten Annahmen einen Ausdruck für die spezifischen Wärmen  $c_{vi}$  eines Komplexes aus  $i$   $H_2O$ -Molekülen zu finden. Annahme 3 besagt, daß die Bindungskräfte dieser Moleküle im Komplex klein sind gegen die atomaren Bindungskräfte im  $H_2O$ -Molekül. Das bedeutet, daß die  $H_2O$ -Moleküle bei der Einlagerung in einen Komplex ihre Struktur praktisch nicht verändern. Dann werden sie auch ihre inneren spezifischen Wärmen beibehalten. Unter innerer spezifischer Wärme soll die spezifische Wärme eines  $H_2O$ -Moleküls vermindert um die auf Translationsbewegungen und Rotation des Moleküls beruhenden Anteile verstanden werden. Jedes Molekül trägt zur spezifischen Wärme des Komplexes diese innere spezifische Wärme

$$c_{v1} - \frac{3}{2} k - \frac{3}{2} k$$

bei. Die Rotationsfreiheitsgrade gehen nach Annahme 2 verloren, dagegen verwandeln sich die Translationsfreiheitsgrade der  $H_2O$ -Moleküle bei der Einlagerung in einen Komplex größtenteils in Schwingungsfreiheitsgrade. Den hierauf beruhenden Anteil der spezifischen Wärme des Komplexes  $i$  wollen wir mit

$$c_{vst}$$

bezeichnen. Es ist nun noch zu berücksichtigen, daß der Komplex als ganzes drei Rotations- und drei Translationsfreiheitsgrade hat, welche zur spezifischen Wärme den Beitrag

$$3 k$$

leisten. Addieren wir diese drei Beträge, so erhalten wir für die spezifische Wärme eines Komplexes aus  $i$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen

$$c_{vt} = i (c_{v1} - 3 k) + c_{vst} + 3 k. \quad (63)$$

Nun ist der Anteil  $c_{vst}$  näher zu untersuchen. Da nach Annahme 2 alle Schwingungsfreiheitsgrade der Moleküle gegeneinander voll erregt sind, ist

$$c_{vst} = z_i k, \quad (64)$$

wenn wir unter  $z_i$  die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade verstehen. Diese Zahl läßt sich wie folgt bestimmen.  $i$   $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle haben, solange sie getrennt sind,  $3 i$  Translationsfreiheitsgrade. Diese Bewegungsmöglichkeiten bleiben den Molekülen auch im Komplex erhalten, und zwar z. T. als freie Translationsbewegungen und zum anderen Teil als nichtfreie Bewegungen, also Schwingungen. Wir wollen nun die Anzahl der freien Translationsbewegungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Komplex abzählen, um daraus als Rest die Anzahl der Schwingungen zu bestimmen. Dabei muß die Annahme 1 berücksichtigt werden, welche besagt, daß ein Molekülkomplex ein Gebilde ist, in dem sich kein Molekül relativ zu einem anderen frei bewegen, sondern nur um eine Ruhelage Schwingungen ausführen kann.

Der Komplex als ganzes hat drei Translationsfreiheitsgrade. Man kann sich vorstellen, daß einem Molekül diese drei Freiheitsgrade gegeben sind, während die anderen ihm folgen müssen. Allerdings müssen sie ihm nur bedingt folgen. Denn greifen wir uns aus dem Komplex willkürlich ein zweites Molekül heraus, so kann dieses sich immer noch frei auf einer Kugel um das erste Molekül bewegen. Es hat daher in dieser Kugelfläche zwei Translationsfreiheitsgrade, die zu den drei erwähnten zu addieren sind. Wir können uns nun noch ein drittes Molekül, welches nicht auf der Verbindungslinie zwischen dem ersten und zweiten liegen soll, herausgreifen. Dieses Molekül kann frei um die Achse rotieren, welche durch das erste und zweite Molekül hindurchgeht, hat also einen zusätzlichen 6. Translationsfreiheitsgrad. Damit ist die Anzahl der ungehemmten Translationsbewegungen erschöpft, weil alle evtl. noch vorhandenen Moleküle diesen Bewegungen folgen müssen. Dann bleiben für die Schwingungen, da insgesamt  $3 i$  Translationsfreiheitsgrade vorhanden waren,

$$z_i = 3 i - 6$$

Freiheitsgrade. Die Überlegung gilt, wenn mindestens drei Moleküle vorhanden sind, die nicht auf einer Achse liegen. Daß dies für Komplexe aus drei oder mehr Molekülen der Fall ist, wird später im Rahmen der Annahmen 1 bis 4 bewiesen. Für den Komplex aus 2 Molekülen kann diese Behauptung nicht richtig sein. Hierfür kann die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade ohne weiteres mit

$$z_2 = 1$$

angegeben werden. Diesen Wert erhält man auch, wenn man die Anzahl der Schwingungen in Molekülkomplexen berechnet, deren Moleküle alle auf einer Achse liegen. Hier sind von den  $3i$  ursprünglich vorhandenen Translationsfreiheitsgraden statt 6 nur 5 abzuziehen, da es kein Molekül gibt, welches um die Verbindungslinie zweier anderer Moleküle rotieren kann. Wir erhalten dann

$$z_i = 3i - 5.$$

Da diese Gleichung auch für das Doppelmolekül anwendbar ist, folgt für  $i = 2$

$$z_2 = 1.$$

Wir setzen die nun bekannten Anzahlen der Schwingungsfreiheitsgrade in Gl. (64) ein und erhalten für den zugehörigen Anteil der spezifischen Wärme

$$c_{vsi} = (3i - 6)k \text{ für } i \geq 3$$

und

$$c_{vs2} = k.$$

Führen wir dies in Gl. (63) für die spezifische Wärme eines Komplexes aus  $i$ -Molekülen ein, so erhalten wir

$$c_{vi} = i(c_{v1} - 3k) + (3i - 6)k + 3k$$

oder

$$c_{vi} = i c_{v1} - 3k \text{ für } i \geq 3$$

und

$$c_{v2} = 2 c_{v1} - 2k.$$

In Gl. (61) für die Temperaturfunktionen interessiert nur die Differenz

$$i c_{v1} - c_{vi} = 3k \text{ für } i \geq 3 \quad (65)$$

und

$$2 c_{v1} - c_{v2} = 2k. \quad (66)$$

Beim Einsetzen dieser Beziehungen in die Integrale der Gl. (61) ist zu beachten, daß die Annahme nicht für beliebig niedrige Temperaturen gilt. Bei sehr niedrigen Temperaturen werden sich Abweichungen von den Gln. (65) und (66) ergeben. Berücksichtigen wir dies bei der Integration, so erhalten wir für das erste Integral,  $\int (i c_{v1} - c_{vi}) dT$ , einen Wert, der für nicht zu kleine Temperaturen um einen konstanten Betrag von  $3kT$  abweicht:

$$\int (i c_{v1} - c_{vi}) dT = 3kT + d_i \text{ für } i \geq 3 \quad (67)$$

und

$$\int (2 c_{v1} - c_{v2}) dT = 2kT + d_2. \quad (68)$$

Diese Gleichungen gelten für Temperaturbereiche, in denen die Schwingungen der Moleküle voll erregt sind. Der Summand  $d_i$  ist dann unabhängig von der Temperatur.

Entsprechend ergibt sich für das zweite Integral

$$\int (i c_{v1} - c_{vi}) \frac{dT}{T} = 3k \ln T + e_i \text{ für } i \geq 3 \quad (69)$$

und

$$\int (2 c_{v1} - c_{v2}) \frac{dT}{T} = 2 k \ln T + e_2. \quad (70)$$

Setzen wir die Integrationsergebnisse nach den Gln. (67) bis (70) in Gl. (61) ein, so wird

$$C_i = N^{i-1} \exp \left[ \frac{T_{B1}}{T} + 3 + \frac{d_i}{k T} - 3 \ln T - \frac{e_i}{k} + i - 1 - \frac{i \gamma_1 - \gamma_i}{k} \right] \text{ für } i \geq 3$$

und

$$C_2 = N \cdot \exp \left[ \frac{T_{B2}}{T} + 2 + \frac{d_2}{k T} - 2 \ln T - \frac{e_2}{k} + 1 - \frac{2 \gamma_1 - \gamma_2}{k} \right].$$

Wir fassen die von  $T$  unabhängigen Glieder, soweit dies möglich ist, zusammen und erhalten

$$C_i = R_i \frac{e^{G_i/T}}{T^3} \text{ für } i \geq 3 \quad (71)$$

und

$$C_2 = R_2 \frac{e^{G_2/T}}{T^2}, \quad (72)$$

worin zur Abkürzung

$$R_i = N^{i-1} \exp \left[ i + 2 - \frac{e_i}{k} - \frac{i \gamma_1 - \gamma_i}{k} \right] \text{ für } i \geq 3 \quad (73)$$

und

$$R_2 = N \cdot \exp \left[ 3 - \frac{e_2}{k} - \frac{2 \gamma_1 - \gamma_2}{k} \right] \quad (74)$$

gesetzt wird sowie  $G_i = T_{B1} + \frac{d_i}{k}$

Wir nehmen nun ein erst später zu ermittelndes Ergebnis vorweg, daß nämlich die charakteristischen Temperaturen der Molekülschwingungen außerordentlich niedrig sind, so daß schon bei Temperaturen von wenigen Graden Kelvin die Schwingungen der Moleküle voll erregt sind. Deshalb stellen die Summanden  $d_i$  und  $e_i$  nur sehr kleine Korrekturen dar, deren Betrag innerhalb der Genauigkeitsgrenze der hier durchgeführten Betrachtungen liegt. Wir wollen sie daher fortlassen und erhalten dann an Stelle der Gln. (71) bis (74)

$$C_i = R_i \frac{e^{T_{B1}/T}}{T^3} \text{ für } i \geq 3 \quad (75)$$

und

$$C_2 = R_2 \frac{e^{T_{B1}/T}}{T^2}, \quad (76)$$

worin nun

$$R_i = N^{i-1} \exp \left[ i + 2 - \frac{i \gamma_1 - \gamma_i}{k} \right] \text{ für } i \geq 3 \quad (77)$$



und

$$R_2 = N \cdot \exp \left[ 3 - \frac{2\gamma_1 - \gamma_2}{k} \right] \quad (78)$$

ist.

Die auf S. 61 geschilderten 4 Annahmen haben also dazu geführt, daß die vielen, in den Temperaturfunktionen Gl. (61) enthaltenen unbekannten Konstanten und Funktionen für jeden Molekülkomplex durch 2 Konstanten  $R_i$  und  $T_{Bi}$  ersetzt werden konnten. Dabei hat das Produkt  $k T_{Bi}$  die anschauliche physikalische Bedeutung der Bindungsenergie eines Komplexes aus  $i$  Einzelmolekülen.  $R_i$  hängt nur von den Konstanten  $\gamma_i$  der Molekülkomplexe ab.

Wir wollen nun, um die Brauchbarkeit der Annahmen festzustellen, prüfen, ob eine Funktion in der Art der Gln. (75) und (76) in der Lage ist, den tatsächlich festgestellten Verlauf von  $C_i$  wiederzugeben. Wir formen Gl. (75) um und schreiben:

$$C_i T^{3(2)} = R_i e^{T_{Bi}/T} \quad (79)$$

Die hinter der Potenz von  $T$  eingeklammerte (2) soll andeuten, daß für  $i = 2$  diese Potenz den Wert 2 hat. Die Funktion (79) muß in einem Diagramm, in dem als Abszisse  $1/T$  und als Ordinate  $\ln(C_i T^{3(2)})$  aufgetragen ist, als Gerade erscheinen, da

$$\ln(C_i T^{3(2)}) = \ln R_i + T_{Bi} 1/T \quad (80)$$

ist. Wir haben daher zu prüfen, ob die Werte  $C_2 T^2$  und  $C_i T^3$  für jeden Komplex in der erwähnten Darstellung auf je einer Geraden liegen.

Für große Werte  $i$  nehmen die  $T_{Bi}$ , die die Bindungsenergie darstellen, sehr große Beträge an, so daß die Geraden dann sehr steil verlaufen müßten. Es ist daher zweckmäßig, Gl. (80) durch  $(i - 1)$  zu dividieren, ähnlich wie es schon bei der Darstellung der Funktionen  $C_i$  geschah, wodurch die Geraden einen flacheren Verlauf bekommen. Es werden deswegen die Funktionen

$$\ln \frac{i-1}{C_i T^{3(2)}} = \ln r_i + \frac{T_{Bi}}{i-1} \frac{1}{T} \quad (81)$$

betrachtet, wenn  $r_i = \frac{i-1}{C_i T^{3(2)}}$  ist. Die Größe  $T_{Bi}/i - 1$  hat eine anschauliche Bedeutung. Sie gibt für den Komplex  $i$  die Bindungsenergie zwischen zwei Molekülen an, wenn er aus einer Kette von Molekülen besteht.  $i - 1$  ist dann die Anzahl der Bindungen im Komplex.

Die Abb. 25 bis 27 geben die zu untersuchende Darstellung der Gl. (81) für Komplexe aus 2 bis 120 Molekülen. Für diese Bilder wurden außer den bisher schon erwähnten Isothermen, für die die Anteile der assoziierten Moleküle in den Abb. 18 bis 24 dargestellt sind, die Funktionswerte  $C_i$  für 50 °C, 150 °C, 380 °C und 450 °C ermittelt.

Wir betrachten die unterste Punktreihe in Abb. 25, welche für die Temperaturfunktionen  $C_2$  der Doppelmoleküle gilt. Von 600 bis 200 °C liegen die Punkte sehr gut auf einer Geraden. Nur der Punkt für 100 °C weicht stärker, nämlich um rund 15% von einer die übrigen Punkte gut ausgleichenden Geraden ab. Hierzu ist zu bedenken, daß die Abweichungen des Wasserdampfes vom idealen Verhalten bei 100 °C gering sind, so daß man mit erheblichen Un-

genauigkeiten rechnen muß, wenn man aus diesen Abweichungen irgendwelche Größen berechnen will. Berücksichtigen wir diese Überlegung, so kann man mit dem Ergebnis zufrieden sein.

Ähnlich, meistens günstiger, liegen die Verhältnisse bei den Funktionen  $C_i$  für die höheren Molekülkomplexe. Besonders eindeutig auf je einer Geraden liegen die Werte für Komplexe aus 8 und mehr Molekülen. Dazu ist allerdings zu sagen, daß der Temperaturbereich verglichen mit dem der Funktion  $C_2$  für Doppelmoleküle kleiner geworden ist, und zwar auf der Seite niedriger Temperaturen begrenzt durch die Sättigungslinie und auf der Seite höherer Temperaturen durch die Isobare 300 ata. Bei 200 °C treten z. B. bis zur Sättigungslinie noch keine Molekülkomplexe aus 12 Molekülen auf und bei 500 °C würden sie erst bei Drücken über 300 ata erscheinen. In einem Gebiet also, das wir nicht mehr untersuchen (s. Abb. 17).

An der Kurve für Molekülkomplexe aus 3 H<sub>2</sub>O-Molekülen weicht der Punkt für 100 °C besonders stark von der ausgleichenden Geraden ab. Auch hier ist wieder zu bedenken, daß der Punkt an der Grenze des Bereiches liegt und demnach mit ziemlich großen Fehlern behaftet ist. An der Grenzkurve beträgt der Anteil der zu Dreier-Gruppen assoziierten Moleküle erst knapp 0,5 % (s. Abb. 18). Die Abweichung dieses Punktes von der ausgleichenden Geraden hat außerdem das entgegengesetzte Vorzeichen der Abweichung des Punktes für Doppelmoleküle bei der gleichen Temperatur. Beide Beträge heben sich also z. T. gegenseitig auf. Im ganzen vermitteln die Abb. 25 bis 27 den Eindruck, daß im mittleren Temperaturbereich von 300 bis 500 °C die Funktionen sehr gut durch eine Gerade wiedergegeben werden können, während an den Rändern besonders bei kleinen Temperaturen Abweichungen auftreten.

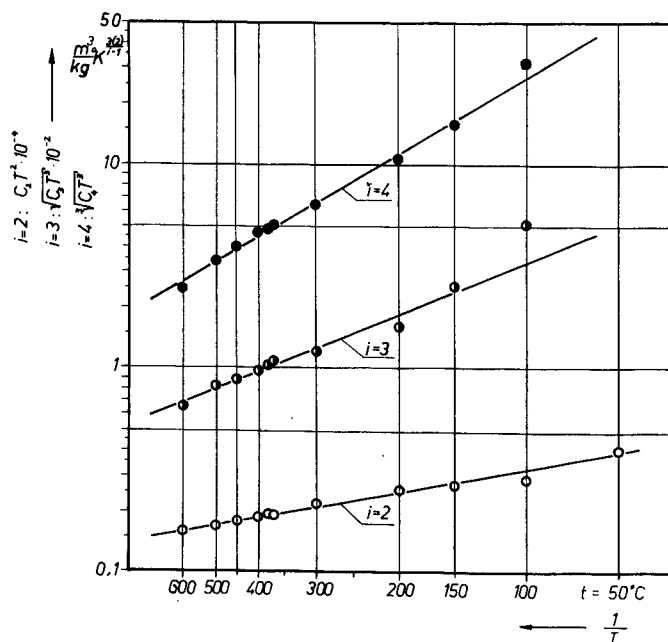
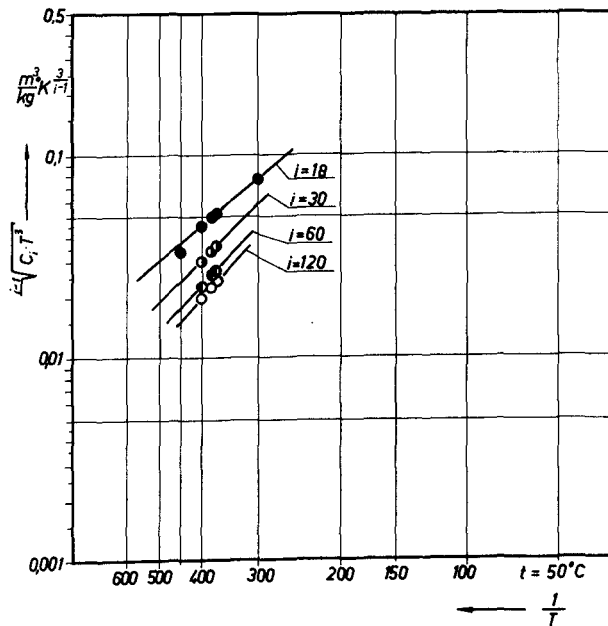
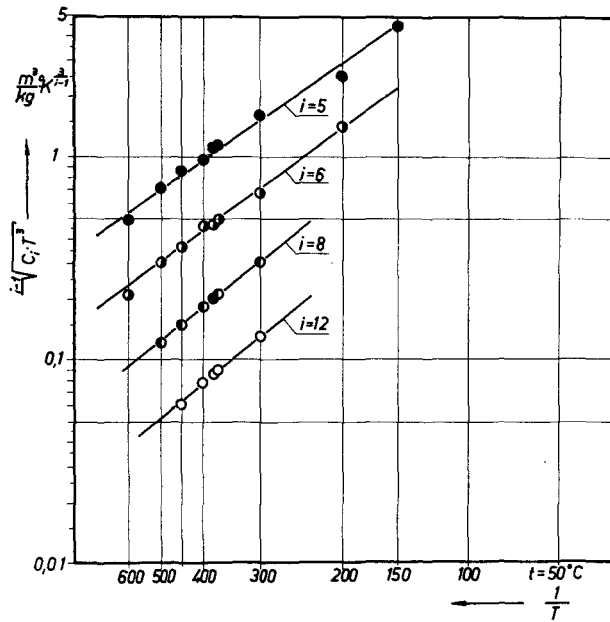


Abb. 25. Darstellung der Funktionen

$\frac{i-1}{\sqrt{C_i T^i (^\circ\text{C})}}$  zur Kontrolle der Ansätze von S. 61



Trotz dieser Abweichungen darf man die Annahmen, die zur Aufstellung der Gln. (75) und (76) geführt haben, als brauchbar ansehen. Natürlich läßt sich nicht ausschließen, daß auch andere Annahmen zu vernünftigen Ergebnissen führen, insbesondere wäre es vielleicht möglich, die Temperaturfunktionen noch besser wiederzugeben, wenn man die Annahme 2 durch genaue Angaben über die Rotationen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle innerhalb des Komplexes ersetzen könnte.

### b.) Bindungsenergie und Gestalt der Molekülkomplexe

Im folgenden soll die Behauptung bewiesen werden, daß die Molekülkomplexe nicht aus Molekülreihen bestehen können, und es sollen die Annahmen 3 und 4 geprüft werden. Hierzu benötigt man die Bindungsenergie der Komplexe, die wir durch die Größe  $T_{Bi}$  angeben. Die Beträge  $T_{Bi}/i - 1$  lassen sich aus den Abb. 25 bis 27 als Steigungen der ausgleichenden Geraden leicht bestimmen. Aus den Werten  $T_{Bi}/i - 1$  erhält man die Bindungsenergien  $T_{Bi}$ . Sie sind zusammen mit  $R_i$  und  $r_i$  in der Tabelle 4 aufgestellt.







Tabelle 4

Anzahl der Moleküle	$r_i$ $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \cdot ^\circ\text{K}^{3(2)/i-1}\right)$	$\frac{T_{Bi}}{i-1}$ ( $^\circ\text{K}$ )	$R_i$ $\left(\left(\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}\right)^{i-1} \cdot ^\circ\text{K}^{3(2)}$	$\frac{T_{Bi}}{i}$ ( $^\circ\text{K}$ )
2	$1,6447 \cdot 10^4$	469,4	$1,6447 \cdot 10^4$	469,4
3	$3,7334 \cdot 10^2$	1033,4	$1,3938 \cdot 10^5$	2 066,8
4	8,689	1497,1	$6,560 \cdot 10^2$	4 491,3
5	1,3654	1721,4	3,4756	6 885,6
6	$5,140 \cdot 10^{-1}$	1839,2	$3,59 \cdot 10^{-2}$	9 196,0
8	$1,7483 \cdot 10^{-1}$	1984,0	$4,99 \cdot 10^{-6}$	13 888,0
12	$6,563 \cdot 10^{-2}$	2052,1	$9,73 \cdot 10^{-14}$	22 573,1
18	$3,620 \cdot 10^{-2}$	2083,1	$3,14 \cdot 10^{-25}$	35 412,7
30	$1,3577 \cdot 10^{-2}$	2477,5	$7,10 \cdot 10^{-55}$	71 847,5
60	$7,702 \cdot 10^{-3}$	2665,7	$1,56 \cdot 10^{-125}$	157 276,3
120	$5,585 \cdot 10^{-3}$	2790,5	$4,37 \cdot 10^{-269}$	332 069,5

Bei der Bildung eines Doppelmoleküls wird danach eine Energie von 469,4  $^\circ\text{K}$  frei. Für einen Komplex aus 3  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen erwarten wir einen ungefähr doppelt so hohen Betrag, wenn die Moleküle auf einer Kette aufgereiht sind, also zwei Bindungen bestehen. Nimmt man dagegen an, daß die Moleküle eines Dreier-Komplexes sich in einem Dreieck anordnen, so daß insgesamt drei Bindungen vorhanden sind, so muß die Bindungsenergie eines Dreier-Komplexes ungefähr dreimal so groß sein, wie die eines Doppelmoleküls. Die in Tabelle 4 wiedergegebene Bindungsenergie des Dreierkomplexes beträgt aber 2066,6  $^\circ\text{K}$  und ist daher ungefähr 4mal so groß wie die des Doppelmoleküls. Demnach können die drei Moleküle des Dreierkomplexes nicht in einer Kette angeordnet sein, denn die errechnete Bindungsenergie ist ganz erheblich größer als sie in diesem Fall sein dürfte. Es müßte dann auf jede Bindung ein Betrag von 1033,3  $^\circ\text{K}$  entfallen. Auch für den Fall der Dreiecksanordnung finden wir für jede der drei Bindungen mit 688,9  $^\circ\text{K}$  einen Betrag, der über dem des Doppelmoleküls liegt. Eine Erhöhung von geringer Größe

läßt sich aber erklären, wenn man vermutet, daß im Dreierkomplex gegenseitiger Abstand und Lage gegenüber dem Doppelmolekül verändert sind. Ähnliche Überlegungen kann man für die größeren Molekülkomplexe anstellen. Beim Komplex aus 4 Molekülen ist eine Anordnung der Moleküle an den vier Ecken einer Dreieckspyramide denkbar. Es bestehen dann 6 Bindungen und man kommt je Bindung zu einer Energie von 748,5 °K. Für den Komplex aus 5 Molekülen kommt man im Falle einer Anordnung an den Ecken einer zweiseitigen Dreieckspyramide zu einer Energie je Bindung von 765,1 °K, im Falle der Anordnung an den Ecken der Viereckspyramide zu 860,7 °K. Diese Angaben sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Anzahl der Moleküle	Gesamte Bindungsenergie $T_{Bt}$ (°K)	Anordnung	Bindungsenergie je Bindung (°K)	Bindungsenergie je Bindung für Kettenmoleküle (°K)
2	469,4		469,4	469,4
3	2066,8		688,9	1033,4
4	4491,3		748,5	1497,1
5	6885,6		765,1	1721,4
			860,7	
6	9196,0		766,3	1839,2

Es soll keineswegs gesagt werden, daß die Molekülkomplexe tatsächlich einen solchen Aufbau haben, sondern es sollen nur denkbare Formen angegeben werden. Wesentlich ist die Feststellung, daß eine kettenförmige Anordnung als nicht möglich erscheint. In diesem Falle müßte die Bindungsenergie je Bindung  $T_{Bt}/i - 1$  betragen. Tabelle 4 zeigt, daß diese Beträge für alle Molekülkomplexe ganz erheblich über der Bindungsenergie des Doppelmoleküls liegen. Mit dieser Feststellung haben wir den auf S. 62 angekündigten Beweis schon fast geführt. Es muß jedoch noch die Möglichkeit betrachtet werden, daß wir von vornherein angenommen hätten, die Moleküle seien Reihenumoleküle. Dann hätten wir für die Bindungsenergien andere Beträge als in Tabelle 4 zusammengestellt erhalten. Es läßt sich leicht verfolgen, daß in Gl. (75) für  $i \geq 3$  die Temperatur anstelle der Potenz 3 die Potenz 2 bekommen hätte, wie es ohnedies für  $i = 2$  der Fall ist. Dann hätten die Kurven für  $i \geq 3$  in den Abb. 25 bis 27 einen steileren Verlauf bekommen, die Bindungsenergie wäre noch größer geworden. Dann aber sind Kettenmoleküle erst recht nicht denkbar.

Damit ist die Möglichkeit, daß die Molekülkomplexe des Wasserdampfes aus Molekülketten bestehen, eindeutig ausgeschlossen. Selbstverständlich gilt dieser Beweis nur im Rahmen der auf S. 61 getroffenen Annahmen.

Von diesen vier Annahmen lassen sich, wie schon erwähnt, die dritte und vierte nachprüfen. Die dritte Annahme besagt, daß die Bindungskräfte, mit der die Moleküle im Komplex gebunden sind, klein sind gegen die atomaren Bindungskräfte. Als angenäherten Maßstab für die Größe der Bindungskräfte kann man die Bindungsenergien annehmen. Die oben geführten Betrachtungen ergaben für die Bindungsenergie der Moleküle im Komplex je Bindung einen Höchstbetrag von 861 °K (s. Tabelle 5). Dagegen wird die Bindungsenergie eines Wasserstoffatoms an ein Sauerstoffatom im H<sub>2</sub>O-Molekül ungefähr durch den Betrag 17 500 °K wiedergegeben, ist also rund 20mal so groß wie die Assoziationsenergie. Demnach ist unsere Annahme gerechtfertigt.

Es wurde zweitens angenommen, daß alle Schwingungen der Moleküle gegeneinander voll erregt sind. Das ist der Fall, wenn die charakteristischen Temperaturen dieser Schwingungen niedrig sind. Auch diese Aussage läßt sich prüfen. Wegen der geringen Kenntnis, die wir vom Aufbau der Molekülkomplexe auch jetzt noch besitzen, stellt die Bestimmung dieser charakteristischen Temperaturen allerdings keine leichte Aufgabe dar, besonders wenn man bedenkt, daß genau genommen jedem Schwingungsfreiheitsgrad in einem Komplex eine andere charakteristische Temperatur zukommt. Man kommt dennoch zum Ziel, wenn man sich darauf beschränkt, eine mittlere charakteristische Temperatur abzuschätzen.

Dazu verhelfen uns Ergebnisse der statistischen Theorie und zwar deshalb, weil die statistische Theorie ebenso wie die klassische Thermodynamik einen Ausdruck für die Freie Energie eines idealen Gases liefert. Nach K. Schaefer [20] S. 109ff. erhält man für die freie Energie eines mehratomigen idealen Gases

$$\begin{aligned}
 F_{ig} = & NkT \ln \left[ \left( \frac{2\pi k}{Nh^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{e}{N} \right] - NkT \ln g - \frac{3}{2} NkT \ln N \mu - \\
 & - NkT \ln V - \frac{3}{2} NkT \ln T - \\
 & - NkT \ln \left[ \frac{16\pi^3 \cdot \sqrt{2\pi} k^{3/2}}{h^3} \right] + NkT \ln \sigma - \frac{3}{2} NkT \ln I - \frac{3}{2} NkT \ln T - \\
 & - \sum_i^z NkT \ln \frac{e^{\Theta_{ij}/2T}}{e^{\Theta_{ij}/T} - 1} + \\
 & + Nu.
 \end{aligned} \tag{82}$$

Darin bedeuten

- $N$  die Anzahl der Moleküle im Volumen  $V$ ,
- $k$  die Gaskonstante bezogen auf ein Molekül,
- $h$  das Planksche Wirkungsquantum,
- $g$  den Entartungsfaktor,

$\mu$  die Masse eines Moleküls,

$\sigma$  eine Symmetriezahl,

$I = \sqrt[3]{I_x I_y I_z}$ , wenn  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  die Hauptträgheitsmomente des Moleküls sind,

$\Theta_j$  die für die Schwingung  $j$  charakteristische Temperatur,

$z$  die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade im Molekül und

$u$  die potentielle Energie.

Die ersten beiden Zeilen der rechten Seite von Gl. (82) stellen den Anteil der Translationsbewegung der Moleküle an der Freien Energie dar, die dritte Zeile gibt den Anteil der Rotation des Moleküls wieder, und die vierte Zeile drückt den Anteil der Schwingungen im Molekül aus.

Wir wollen Gl. (82) auf einen Komplex aus  $i$   $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen anwenden, von denen  $N_i$  im Volumen  $V$  vorhanden sein mögen. Für solch einen Komplex kann man aus dem Anteil der Schwingungen denjenigen heraussondern, welcher durch die Schwingungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Komplex entsteht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach Annahme 4 für die Schwingungen der Moleküle gegeneinander  $\frac{\Theta_j}{T} \ll 1$  ist. Dann erhalten wir für den gesamten

Schwingungsanteil

$$- \sum_i N_i k T \ln \frac{e^{\Theta_j/2T}}{e^{\Theta_j/T} - 1} = - i \sum_M N_i k T \ln \frac{e^{\Theta_j/2T}}{e^{\Theta_j/T} - 1} + \sum_i z_i N_i k T \ln \frac{\Theta_j}{T} \quad (83)$$

worin  $z_M$  die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der Atome in einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül und  $z_i = 3(i-2)$  die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Komplex bedeuten. Es ist also  $z = i z_M + z_i$ . Gl. (83) läßt sich in Gl. (82) einsetzen. Hätten wir Gl. (82) anstelle der aus rein thermodynamischen Überlegungen aufgestellten Gl. (17) für die freie Energie verwendet, so hätten sich damit ebenfalls alle darauf folgenden Rechnungen durchführen lassen. Für die Temperaturfunktionen hätte sich schließlich anstelle von Gl. (75) ergeben:

$$C_i = \left[ \frac{N h^6 \sigma_1}{64 \pi^5 k^3 \mu_1^{3/2} g_1 I^{3/2}} \right]^{i-1} \left( \frac{\mu_i I_i}{\mu_1 I_1} \right)^{3/2} \cdot \frac{g_i}{g_1} \cdot \frac{\sigma_i}{\sigma_1} \cdot e^{-\sum_1^{3(i-2)} \ln \Theta_j} \cdot \frac{e^{T_B/T}}{T^3}.$$

Durch Vergleich mit der entsprechenden Gl. (75) findet man, daß

$$R_i = \left[ \frac{N h^6 \sigma_1}{64 \pi^5 k^3 \mu_1^{3/2} g_1 I^{3/2}} \right]^{i-1} \left( \frac{\mu_i I_i}{\mu_1 I_1} \right)^{3/2} \cdot \frac{g_i}{g_1} \cdot \frac{\sigma_i}{\sigma_1} \cdot e^{-\sum_1^{3(i-2)} \ln \Theta_j} \quad \text{für } i \geq 3 \quad (84)$$

und entsprechend für  $i = 2$

$$R_2 = \frac{N h^6 \sigma_1}{64 \pi^5 k^3 \mu_1^{3/2} g_1 I_1^{3/2}} \cdot \left( \frac{\mu_2 I_2}{\mu_1 I_1} \right)^{3/2} \cdot \frac{g_2 \cdot \sigma_1}{g_1 \cdot \sigma_2} \cdot e^{-\ln \Theta_2} \quad (85)$$

sein muß. Die charakteristischen Temperaturen  $\Theta_j$  sind die gesuchten Größen. Jedem Komplex müssen 3 ( $i - 2$ ) solcher charakteristischer Temperaturen zugeordnet werden außer dem Doppelmolekül, welches nur eine Schwingung besitzt.

Da wir keine Möglichkeit sehen, alle diese Werte zu bestimmen, außerdem keine Notwendigkeit dazu besteht, wollen wir sie für jeden Komplex durch einen Mittelwert  $\bar{\Theta}_i$  ersetzen. Dann ist

$$e^{-\sum_1^{3(i-2)} \ln \Theta_j} = \left( \frac{1}{\bar{\Theta}_i} \right)^{3(i-2)}$$

Dies setzen wir in Gl. (84) ein und können dann wie folgt auflösen:

$$\bar{\Theta}_i \left( \frac{I_1}{I_i} \right)^{\frac{1}{2(i-2)}} = \left( \frac{1}{R_i} \right)^{\frac{1}{3(i-2)}} \cdot \left[ \frac{N h^6 \sigma_1}{64 \pi^5 k^3 \mu_1^{3/2} g_1 I_1^{3/2}} \right]^{\frac{i-1}{3(i-2)}} \cdot \left( \frac{\mu_i}{\mu_1} \right)^{\frac{1}{2(i-2)}} \cdot \left( \frac{\sigma_1 g_i}{\sigma_i g_1} \right)^{\frac{1}{3(i-2)}} \quad (86)$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung sind alle Größen bekannt außer  $g_i$  und  $\sigma_i$ . Der Entartungsfaktor  $g_1$  des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls und demnach auch der Komplexe ist 1. Die Symmetriezahl  $\sigma_1$  des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls ist 2 und die Symmetriezahlen der Komplexe sollen mit 1 angenommen werden, d. h. die Komplexe sind unsymmetrisch. Führen wir nun noch die Größe  $r_i = \sqrt[i-1]{R_i}$  in Gl. (86) ein, so wird

$$\bar{\Theta}_i \left( \frac{I_1}{I_i} \right)^{\frac{1}{2(i-2)}} = \left[ \frac{N h^6 \sigma_1}{r_i 64 \pi^5 k^3 \mu_1^{3/2} g_1 I_1^{3/2}} \right]^{\frac{i-1}{3(i-2)}} \cdot (2 i^{3/2})^{\frac{1}{3(i-2)}} \quad (87)$$

Für das Doppelmolekül erhält man

$$\bar{\Theta}_2 \left( \frac{I_1}{I_2} \right)^{3/2} = \frac{N h^6 \sigma_1}{r_2 64 \pi^5 k^3 \mu_1^{3/2} g_1 I_1^{3/2}} \cdot 2^{5/2} \quad (88)$$

Aus diesen Beziehungen kann man zwar nicht die charakteristischen Temperaturen, aber die mit  $\left( \frac{I_1}{I_i} \right)^{\frac{1}{2(i-2)}}$  oder  $\left( \frac{I_1}{I_2} \right)^{3/2}$  multiplizierten Werte bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abb. 28 doppelt logarithmisch aufgetragen.

Abb. 28 zeigt, daß die Werte  $\bar{\Theta}_i \left( \frac{I_1}{I_i} \right)^{\frac{1}{2(i-2)}}$  offensichtlich für große  $i$  einem Grenzwert zustreben, den man zu ungefähr 3,5 °K ansetzen kann. Da andererseits für große Zahlen  $i$  der Ausdruck  $\left( \frac{I_1}{I_i} \right)^{\frac{1}{2(i-2)}}$  gegen 1 strebt, erhalten wir für große Molekülkomplexe einen Grenzwert für die charakteristische Temperatur, welcher ungefähr

$$\bar{\Theta} = 3,5 \text{ °K}$$



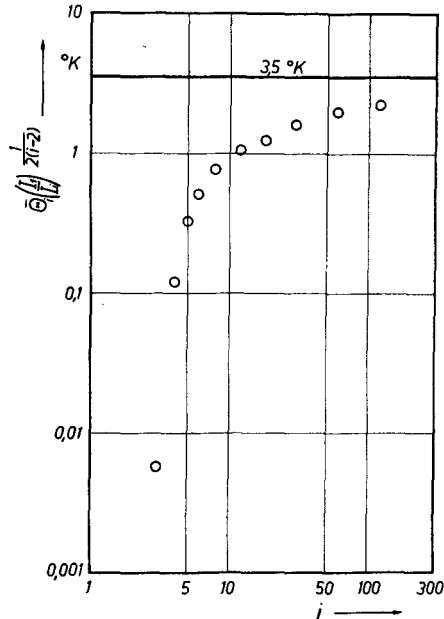


Abb. 28. Abschätzung eines Grenzwertes des Produktes  $\bar{\Theta}_i \left( \frac{I_1}{I_i} \right)^{\frac{1}{2(i-2)}}$  für große Werte von  $i$ .  $i$  ist die Anzahl der in einem Komplex enthaltenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle

beträgt. Man kann annehmen, daß die wirklichen charakteristischen Temperaturen in der gleichen Größenordnung wie dieser Mittelwert liegen. Damit ist gezeigt, daß sie tatsächlich erheblich kleiner als die in Frage kommenden Gastemperaturen  $T$  sind. Selbst ein Unterschied um den Faktor 10 würde diese Feststellung nicht ändern.

Die Betrachtungen zu den beiden Annahmen 3 und 4 darf man nicht als Beweise ansehen. Dazu hätte es des Nachweises bedurft, daß gegenteilige Annahmen zu unsinnigen Ergebnissen führen. Dieser Beweis ist nicht zu erbringen. Immerhin haben sich die Annahmen durch die Ergebnisse als sinnvoll erwiesen.

Aus der mittleren charakteristischen Temperatur läßt sich eine mittlere Frequenz der Schwingungen errechnen zu

$$\bar{\nu} = \bar{\Theta} \cdot \frac{k}{h} = 7,3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}.$$

Die dazugehörige mittlere Wellenlänge beträgt

$$\bar{\lambda} = 0,41 \text{ cm}.$$

Wenn diese Werte richtig sind, stehen wir vor der Schlußfolgerung, daß Wasserdampf elektromagnetische Wellen im cm-Bereich, also Radarstrahlen, absorbieren muß. Dies ist tatsächlich der Fall. In Band 13 der Radiation Laboratory Series [22] ist angegeben, daß Wasserdampf im Wellenlängenbereich 0,3 bis 10 cm in verschiedenen Banden elektromagnetische Wellen absorbiert. Der hier errechnete Wert  $\bar{\lambda} = 0,41 \text{ cm}$  paßt gut in diesen Bereich. Dabei ist es wahrscheinlich von Bedeutung, daß  $\bar{\lambda}$  am kurzwelligen Ende des

angegebenen Wellenlängenbereiches liegt. Wir haben bereits festgestellt, daß die durchschnittliche Bindungsenergie je Bindung bei großen Molekülkomplexen wesentlich höher ist als beim Doppelmolekül. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch die Wellenlängen der Schwingungen in großen Molekülkomplexen kleiner sind als im Doppelmolekül und in kleineren Molekülkomplexen. Der Mittelwert  $\bar{\lambda}$  ist eine Abschätzung für große Molekülkomplexe. Daher müssen wir die Möglichkeit einräumen, daß die Wellenlänge der Schwingung beim Doppelmolekül wesentlich größer ist und vielleicht am anderen Ende des für den Wasserdampf gemessenen Frequenzbereiches liegt. Die Wellenlänge der Schwingungen im Doppelmolekül wäre dann in der Größenordnung von 10 cm zu suchen. Dazu ergibt sich eine charakteristische Temperatur von ungefähr 0,14 °K. Diese Temperatur ist erst recht klein gegen die uns interessierenden Gastemperaturen.

Zusammenfassend läßt sich zu den Ergebnissen dieses Abschnittes sagen, daß die vier Annahmen auf S. 61 ein überraschend geschlossenes und widerspruchsfreies Bild über einige Eigenschaften der Molekülkomplexe ergeben. Abgesehen davon, daß man in der Lage ist, mit diesen Annahmen die schon vorher errechneten Anzahlen der Molekülkomplexe gut wiederzugeben, ließ sich durch die Ermittlung der charakteristischen Temperaturen sogar Übereinstimmung mit den der Assoziationstheorie fremden Meßwerten der Absorptionsbanden feststellen. Dieses Ergebnis berührt nicht die Tatsache, daß man die charakteristischen Temperaturen grundsätzlich auch mit Hilfe der Quantenmechanik berechnen kann, deren Ergebnisse ja auch bei der Auswertung in Gl. (28) verwendet wurden.

## 7. Der Zusammenhang zwischen den thermischen Zustandsgrößen

Man kann alle der Rechnung zugrundeliegenden Annahmen gemeinsam einer letzten Prüfung unterwerfen, indem man versucht, aus den Ergebnissen dieser Betrachtungen Zustandsgrößen zu ermitteln und diese mit den anfangs verwendeten Werten der VDI-Wasserdampftafeln zu vergleichen. Wir verwenden zu dem Zweck die Zustandsgleichung (40):

$$p = \frac{R T}{v} \sum n_i + \frac{B_2(T)}{(v - b(T))^2} + \frac{B_3(T)}{(v - b(T))^3} + \frac{B_4(T)}{(v - b(T))^4} + \frac{B_5(T)}{(v - b(T))^5}, \quad (40)$$

wobei nach Gl. (26)

$$n_i = C_i \frac{n_1^i}{v^{i-1}}$$

und außerdem

$$\sum_i n_i = 1$$

ist. Für  $b(T)$  und für die Virialkoeffizienten  $B_2(T)$  bis  $B_5(T)$  gelten die Gln. (39). Würden wir die Temperaturfunktionen  $C_i$  so einsetzen, wie sie sich bei der Berechnung der Anteile der Molekülkomplexe ergaben und wie sie in den Abb. 26 bis 28 punktweise wiedergegeben sind, so müßte der aus der Zustandsgleichung berechnete Wert mit dem Wert der VDI-Wasserdampftafeln genau übereinstimmen. Stattdessen wollen wir die im vorhergehenden Kapitel gewonnenen Beziehungen (75) und (76) einführen. Für  $R_i$  und  $T_{Bi}$

sollen die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte verwendet werden. Die Zustandsgleichung (40) nimmt damit die Form

$$p = \frac{R}{v} T \sum R_i \frac{e^{T_{Bi}/T}}{T^{3(2)}} \cdot \frac{n_1^i}{v^{i-1}} + \frac{B_2(T)}{(v-b(T))^2} + \dots + \frac{B_5(T)}{(v-b(T))^5} \quad (89)$$

an. Die Nebenbedingung  $\sum_i n_i = 1$  lautet

$$\sum_i R_i \cdot \frac{e^{T_{Bi}/T}}{T^{3(2)}} \cdot \frac{n_1^i}{v^{i-1}} = 1. \quad (90)$$

Die Summen in Gl. (89) und (90) sind über alle in Tabelle 4 angegebenen Werte  $i$  zu erstrecken.

Die nun notwendigen Rechnungen wurden mit der elektronischen Rechenmaschine durchgeführt. Aus Gl. (90) läßt sich nach einem Iterationsverfahren  $n_1$  bestimmen. Dieses kann man in Gl. (89) einsetzen und erhält den Druck  $p$ . Es ergab sich, daß die Fehler des aus den Gln. (89) und (90) berechneten Druckes gegenüber dem in den VDI-Wasserdampf Tafeln angegebenen Druck im gesamten Bereich, für den nach Abb. 17 die hier durchgeführten Rechnungen gelten, den Wert 0,5 % kaum überschreiten. Lediglich an den Grenzen des Bereiches, nämlich bei 400 °C und 280 ata und bei 450 °C und 300 ata, treten Fehler von ungefähr 1 % auf. Es wurden auch Rechnungen außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gln. (89) und (90) durchgeführt. Hier sind die Fehler natürlich im allgemeinen größer. Bei Temperaturen über 600 °C ist der Fehler durchweg negativ. Der Grund hierfür könnte darin liegen, daß der Anteil der v. d. Waalsschen Kräfte für Temperaturen über 600 °C nicht richtig wiedergegeben ist, wie es schon auf S. 41 angenommen wurde.

Man kann zum Vergleich der Gln. (89) und (90) die thermische Zustandsgleichung von *H. Hotes* [10] betrachten, die allein mit dem Ziel aufgestellt wurde, das Verhalten des Wasserdampfes möglichst genau wiederzugeben. Diese Zustandsgleichung gilt für Entropien über 1,35 kcal/kg Grd, für Drücke bis zu 300 ata und für Temperaturen bis zu 700 °C. Die untere Grenze ist bis 30 ata die Sättigungslinie, für höhere Drücke eine Linie, die um etwa 10 Grd. über der Sättigungslinie liegt (vgl. Abb. 18). Der Gültigkeitsbereich überschreitet also nur für hohe Temperaturen den Bereich der hier aufgestellten Gleichungen, während diese Gleichungen wesentlich näher an den kritischen Punkt heranreichen als die Gleichung von *Hotes*. In dem beiden Gleichungen gemeinsamen Zustandsgebiet sind die Fehler der Gl. (89) und (90) nicht größer als die Fehler der Gleichung von *Hotes*.

Dies Ergebnis berechtigt zu der Aussage, daß die im Verlauf der Rechnungen gewählten Annahmen geeignet sind, das Verhalten des Wasserdampfes in einem großen Bereich gut wiederzugeben.

#### IV. Vergleich mit anderen Arbeiten

Es wurde zu Beginn schon erwähnt, daß *Levy* [12] und besonders ausführlich *M. P. Wukalowitsch* [26] sich mit der Anwendung der Assoziationstheorie auf den Wasserdampf befaßt haben. Leider haben beide Autoren keinen Wert

darauf gelegt, die Anzahl der Molekülkomplexe zu berechnen, so daß ein Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit bei *Levy* schwierig und bei *Wukalowitsch*, wie sich zeigen wird, sogar unmöglich ist.

*Levy* behandelt das Verhalten des Wasserdampfes im Druckbereich bis etwa 20 ata, wobei er die gesamte Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Verhalten durch Assoziation erklärt und nur die Bildung von Doppelmolekülen berücksichtigt. Beides ist auch nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit mit guter Näherung in diesem Gebiet berechtigt. Der einzige wichtige Unterschied zu den Berechnungen dieser Arbeit besteht in dem von *Levy* behandelten Bereich in der Art der Temperaturfunktionen  $C_i$ , d. h. physikalisch in den Annahmen über die Struktur der Doppelmoleküle. In diesem Zusammenhang enthält die Arbeit von *Levy* so viele Druckfehler, daß eine Aussage über die von *Levy* getroffenen Annahmen leider nicht möglich ist. *Levy* verwendet nicht den Begriff der Bindungsenergie, die in der vorliegenden Arbeit mit  $R T_{B1}$  bezeichnet wurde, sondern rechnet mit der Wärmetönung, die er als unabhängig von der Temperatur ansetzt. Die Wärmetönung ist definiert als Differenz der inneren Energien vor und nach der Reaktion. In der vorliegenden Arbeit ergibt sich dafür der temperaturabhängige Ausdruck  $R T_{B2} + 2 R T$ . Für 123 °C stimmt diese Wärmetönung mit dem von *Levy* verwendeten Mittelwert überein.

*Wukalowitsch* dehnt seine Berechnungen nach der Assoziationstheorie zu ähnlichen hohen Drücken und kleinen spezifischen Volumina aus wie es hier geschehen ist. Er berücksichtigt dabei die Wirkung der v. d. Waalsschen Kräfte durch die v. d. Waalssche Zustandsgleichung, was auch nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit genügend genau ist. Allerdings führt *Wukalowitsch* für die darin enthaltenen Konstanten Werte ein, die sich aus dem kritischen Punkt des wirklichen Wasserdampfes ergeben, während in der vorliegenden Arbeit hierfür Größen verwendet wurden, die sich aus den kritischen Daten eines gedachten nicht assoziierenden Wasserdampfes ergeben.

Auch in bezug auf die Annahmen über den Aufbau der Molekülkomplexe unterscheidet sich die Arbeit von *Wukalowitsch* von der vorliegenden: *Wukalowitsch* verwendet für die Bindungsenergie der Molekülkomplexe einen Ausdruck, in dem diese Komplexe als Kettenmoleküle vorausgesetzt sind, was nach den Ergebnissen dieser Arbeit nicht als zulässig erscheint. Für die Bindungsenergie setzt *Wukalowitsch* je Bindung einen Betrag von 647,3 °K an.

Die wichtigsten Unterschiede der Arbeit von *Wukalowitsch* gegenüber der vorliegenden bestehen darin, daß *Wukalowitsch* von vornherein höchstens Anhäufungen von 5 Molekülen berücksichtigt und daß er die Gl. (90) entsprechende Nebenbedingung zur Zustandsgleichung in einer Reihe entwickelt und damit  $n_1$  aus der Zustandsgleichung eliminiert. Auf diese Weise ergibt sich eine geschlossene Gleichung. Die darin enthaltenen unbekannten Konstanten wurden dann durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Für das Ziel, das *Wukalowitsch* verfolgt, nämlich eine möglichst genaue, aber nicht zu komplizierte Zustandsgleichung zu finden, ist dieses Verfahren durchaus geeignet. Vom physikalischen Standpunkt aus allerdings ist es nicht zulässig. Die an

der Nebenbedingung durchgeführte Reihenentwicklung gilt nämlich nur für große spezifische Volumina, nicht aber im Bereich, in dem nachher die Ausgleichsrechnung durchgeführt wurde. Die auf diese Weise ermittelten Konstanten erhalten daher Werte, denen man keinen physikalischen Sinn zuordnen kann. Man würde z. T. negative Anzahlen von Molekülkomplexen errechnen.

## V. Zusammenfassung

In der Arbeit wird versucht, das besondere thermodynamische Verhalten des Wasserdampfes dadurch zu erklären, daß zwischen den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen neben den v. d. Waalsschen Kräften zusätzliche Bindungskräfte angenommen werden. Unter der Voraussetzung, daß diese Bindungskräfte eine im Vergleich zum mittleren Molekülabstand kurze Reichweite haben, kann ihre Wirkung nach der Assoziationstheorie erfaßt werden. Dabei wird der Wasserdampf als ein Gemisch realer Gase betrachtet, dessen Komponenten, die verschiedenen großen Molekülgruppen, miteinander chemisch reagieren.

Die Abweichungen der Komponenten vom idealen Verhalten werden durch die v. d. Waalsschen Kräfte verursacht. Deren Wirkung wurde mit Hilfe der Annahme abgeschätzt, daß die isoliert gedachten Komponenten des Wasserdampfes, in denen nur v. d. Waalssche Kräfte herrschen, sich wie normale Gase gleichen Molekulargewichtes verhalten. Dabei wurden Beziehungen ausgenützt, die zwischen den kritischen Daten normaler Gase und ihrem Molekulargewicht mit für diese Abschätzung hinreichender Genauigkeit gelten.

Nachdem der Einfluß der v. d. Waalsschen Kräfte bekannt war, gelang es, mit Hilfe von Gesetzen der klassischen Thermodynamik aus den thermischen Zustandswerten der VDI-Wasserdampfatafeln die Anzahl der durch die Assoziationskräfte gebildeten Molekülhaufen als Funktion des spezifischen Volumens und der Temperatur zu berechnen. Da die größten zu berücksichtigenden Molekülkomplexe aus weit über 100 Einzelmolekülen bestehen, konnte nicht der Anteil jedes denkbaren Komplexes bestimmt werden. Vielmehr wurden für die Rechnung einige Komplexe herausgegriffen, die jeweils eine Reihe ungefähr gleich großer Molekülgruppen erfassen. Die Rechnungen erforderten keine Annahmen über die Struktur der Molekülkomplexe. Es gelang, bis in die Nähe des kritischen Punktes vorzudringen, nicht aber bis zum kritischen Punkt selber. In diesem Gebiet treten nach den Berechnungen neben kleineren Komplexen Molekülgruppen aus ungefähr 120  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in bedeutenden Anteilen auf.

Die Ergebnisse wurden verwendet, um Einblick in die Struktur der Molekülkomplexe zu bekommen. Dabei zeigte sich, daß die Vorstellung, die Molekülhaufen seien Komplexe von fester Struktur, in denen die Moleküle gegeneinander Schwingungen aber keine selbständigen Rotationen ausführen können, geeignet ist, die im vorhergehenden berechneten Anzahlen der Molekülkomplexe gut wiederzugeben, wenn man die Bindungsenergie der Komplexe und ihre chemischen Konstanten geeignet wählt. Eine Abschätzung der Schwingungsfrequenzen der Moleküle ergab Übereinstimmung mit gemessenen Werten.

Die Ergebnisse der Rechnung wurden zur Kontrolle in einer auf der Assoziationstheorie beruhenden Zustandsgleichung des Wasserdampfes zusammen-

gefaßt. Die Gleichung gibt das Verhalten des Wasserdampfes in einem großen Bereich, der sich bis in die Nähe des kritischen Punktes erstreckt, ebenso gut wieder wie andere empirisch aufgestellte Gleichungen.

Es kann daher abschließend gesagt werden, daß die im Verlauf der Arbeit gemachten Annahmen geeignet sind, das thermodynamische Verhalten des Wasserdampfes zu erklären. Man kann sich also den Wasserdampf als ein Gas vorstellen, in dem neben den normalen v. d. Waalsschen Kräften zusätzliche Kräfte von kurzer Reichweite herrschen, die eine Assoziation der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zu zum Teil sehr großen Molekülkomplexen bewirken. Die Molekülkomplexe können als Zusammenlagerungen mit einer festen Struktur, als sogenannte Übermoleküle, angesehen werden. Doch sind die Betrachtungen, abgesehen vom letzten Abschnitt, unabhängig von einer bestimmten Vorstellung über die Art der Komplexe.

## VI. Literatur

- [1] *Baehr, H. D.*, Der kritische Zustand und seine Darstellung durch die Zustandsgleichung. Abhandlgn. der math. naturw. Klasse (1953) Nr. 6.
- [2] *Eucken, A.*, Zur Assoziation des Wassers I. Gött. Nachrichten (Math. phys. Klasse) (1946) S. 38.
- [3] *Eucken, A.*, Weiteres zur Assoziation des Wassers. Gött. Nachrichten (Math. phys. Klasse) (1947) S. 33.
- [4] *Eucken, A.*, Zur Assoziation des Wassers II. Z. Elektrochemie **52** (1948) S. 255 bis 261.
- [5] *Eucken, A.*, Zur Assoziation des Wassers III. Gött. Nachrichten (Math. phys. Klasse) (1949) S. 1.
- [6] *Fowler, R.*, und *E. A. Guggenheim*, Statistical Thermodynamics. Cambridge 1956, S. 267 bis 270.
- [7] *Fuchs, K.*, The Statistical Mechanics of Many Component Gases. Proc. Roy. Soc. (London) A **179** (1941), S. 408 bis 432.
- [8] *Germerdonk, R.*, Über den Einfluß der Assoziation auf das Verhalten der Gase, insbesondere auf die spezifische Wärme des Wasserdampfes. (Diplomarbeit am Institut für Thermodynamik und Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Hannover, Leiter: Prof. Dr. H. Hausen).
- [9] *Haase, R.*, Thermodynamik der Mischphasen. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956, S. 277 bis 290.
- [10] *Hotes, H.*, Gleichungen und Rechenverfahren zur Bestimmung der Zustandsgrößen von Wasserdampf und Wasser auf digitalen Rechenautomaten. Z. Allgem. Wärmetechnik **9** (1959), S. 233 bis 252.
- [11] *Keyes, F. G.*, Evidence of Association in Carbon Dioxide from the Joule-Thomson-Effect. J. Am. Chem. Soc. **46** (1924), S. 1584.
- [12] *Levy, H.*, Thermodynamische Behandlung einiger Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes. Dissertation Berlin 1910.
- [13] *Mayer, J. E.*, Statistical Mechanics of Condensing Systems V. Two-component Systems. J. Phys. Chem. **43** (1939), S. 71.
- [14] *Meißner, H.*, Direkte Beobachtung von Schwarmbildung am kritischen Punkt der Kohlensäure. Z. Phys. **130** (1951), S. 196 bis 201.
- [15] *Nernst, W.*, Z. Phys. Chemie **8** (1891), S. 135.
- [16] *Nernst, W.*, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. **11** (1909), S. 313.
- [17] *Plank, R.*, Betrachtungen über den kritischen Zustand an Hand einer neuen allgemeinen Zustandsgleichung. Forsch. Geb. Ing. Wes. **7** (1936), S. 161 bis 173.

- [18] *Report of the USA Commission on the Properties of Steam*. München 1962, Section III S. 13.
- [19] *Rombusch, U.* Korrespondenzprinzip und Zustandsgleichung. Diss. Karlsruhe 1959
- [20] *Schaefer, K.*, Statistische Theorie der Materie. Göttingen, Vandenhoeck u. Ruprecht 1960.
- [21] *Schmidt, E.*, VDI-Wasserdampf Tafeln, Springer-Verlag, 1960, 5. Aufl.
- [22] *van Vleck, J. H.*, Theory of Absorption by Uncondensed Gases. Radiation Laboratory Series 13, Propagation of short Radio Waves 1. S. 646/664.
- [23] *Weltner, W. jr.*, Imperfect Gas as an Association Problem. J. Chem. Phys. **22** (1954), S. 153.
- [24] *Wildt, R.*, Bemerkungen über die Polymerisationsenergie des Wassers. Angew. Chemie **187** (1930), S. 127.
- [25] *Woolley, H. W.*, The Representation of Gas Properties in Terms of Molecular Clusters. J. Chem. Phys. **21** (1953), S. 236 bis 241.
- [26] *Wukalowitsch, M. P.*, Thermodynamische Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes. Moskau-Berlin 1958, 6. Aufl.

### Häufig verwendete Formelzeichen

$k$	Gaskonstante bezogen auf ein Molekül
$M$	Molekulargewicht
$M_i$	Molekulargewicht eines Komplexes aus $i$ $H_2O$ -Molekülen
$N$	Zahl der Moleküle im Volumen $V$
$N_i$	Zahl der Moleküle oder Molekülkomplexe der Komponente $i$ im Volumen $V$
$n_i$	Zahl der Komplexe mit $i$ Molekülen $H_2O$ dividiert durch die Gesamtzahl aller $H_2O$ -Moleküle
$p$	Druck
$R$	universelle Gaskonstante
$T$	absolute Temperatur
$V$	Volumen
$v$	Volumen eines kg Wasserdampf